

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE
PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 25 FÉVRIER 1914

(Section de Chimie et Toxicologie).

Etats allotropiques
des
Corps Simples

PAR

A. DAMIENS,

PHARMACIEN SUPÉRIEUR
CHARGÉ DE COURS COMPLÉMENTAIRE
À L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCHEN DECLUME

—
1914



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551415_0046

THÈSE
PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 25 FÉVRIER 1914

(Section de Chimie et Toxicologie).

Etats allotropiques
des
Corps Simples

PAR

A. DAMIENS,

PHARMACIEN SUPÉRIEUR

CHARGÉ DE COURS COMPLÉMENTAIRE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

—
1914



JUGES DU CONCOURS

MM. H. GAUTIER, *Président* ;
VILLIERS ;
BÉHAL ;
MOUREU ;
LEBEAU ;
ASTRE ;
FAVREL.

JUGES SUPPLÉANTS

MM. DELÉPINE ;
GUERBET ;
VALEUR ;
BOUGAULT.

SECRÉTAIRE

M. MUSSON.

CANDIDATS

MM. ANDRÉ ;
DAMIENS ;
DOURIS ;
FAUCON ;
LEROUX ;
SOMMELET.

INTRODUCTION.

La notion d'élément, depuis LAVOISIER, domine la science chimique. Toute la théorie atomique en découle, et toutes nos idées sont basées sur ce concept essentiel. Les substances élémentaires sont celles qui n'ont pu être décomposées en éléments plus simples. Elles représentent la limite de puissance de nos méthodes analytiques, définition prudente qui réserve l'avenir.

A chaque corps s'attachent de nombreuses propriétés spécifiques qui le caractérisent d'une façon précise et lui créent une individualité parfaitement tranchée. Ces caractères sont d'ordre physique ou chimique. Nous savons qu'aucun des premiers n'est déterminé que pour des conditions expérimentales données. La densité est fonction de la température, puisque tous les corps se dilatent lorsqu'on les chauffe ; dans ces conditions, leur volume change, et c'est pourquoi nous voyons les constantes physiques varier avec la température : l'indice de réfraction, les conductibilités calorifique et électrique, etc... On observe des faits analogues par des variations de pression, d'une façon moins sensible cependant dans le cas des liquides et des solides, dont la compressibilité est, on le sait, très faible,

Au point de vue des propriétés chimiques, les variations de température et de pression font varier les affinités des corps les uns pour les autres ou, pratiquement, influent sur

la vitesse des réactions ; l'attitude d'un corps vis-à-vis d'autres corps différents varie donc avec les conditions d'expérience : l'étude qui a été faite des variations avec la température des vitesses de certaines réactions a établi ce fait avec précision : elle a même montré la loi de ces variations (1).

D'une façon générale, lorsque l'on fait varier lentement l'un quelconque des facteurs d'équilibre agissant sur un corps : température, pression ou concentration, état électrique ou magnétique dans certain cas, les propriétés de ce corps changent d'une façon lente et continue. Il n'est donc défini que pour des conditions expérimentales infiniment restreintes.

Il arrive, d'autre part, que pour certaines variations infiniment petites de la température ou de la pression, les corps acquièrent brusquement des propriétés notablement différentes ; on dit qu'ils ont subi un changement d'état physique. Si par exemple, prenant un corps à l'état solide, nous élevons sa température à pression constante d'une façon lente et continue, nous le verrons à un certain moment devenir liquide, puis émettre des vapeurs et se transformer finalement en gaz. Ces transformations se font, avec un certain effet thermique, à des points fixes où elles sont réversibles : le point de solidification coïncide avec le point de fusion.

Les états solide, liquide et gazeux que peut ainsi prendre la matière sont appelés les trois états d'agrégation. Dans chacun d'eux, les propriétés du corps considéré sont très dissemblables. L'état moléculaire change, de l'un à l'autre, d'une façon quelconque, sensible par les différences de cohésion que nous observons.

Presque tous les corps simples sont connus sous les trois états. Certains d'entre eux ont même une histoire beaucoup plus complexe. Dans un même état d'agrégation, l'état solide

1. — TASSILLY, C. R., t. CLVII, p. 1148, 1913.

par exemple, nous les trouvons peu fidèles aux lois de la dilatation. Ils subissent, à certaines températures, des transformations importantes sensibles par des changements de système cristallin, par des variations notables des constantes physiques, ou des affinités chimiques. L'exemple du soufre est bien connu. C'est à ces modifications produites dans le même état solide que l'on a le plus souvent, jusqu'ici, donné le nom de transformations allotropiques : celles-ci sont réversibles et elles peuvent, semble-t-il, être observées aussi à l'état liquide et à l'état gazeux. Elles obéissent aux mêmes lois que les changements d'état.

La réversibilité de ces phénomènes semble indiquer qu'un même corps ne pourra se présenter à la fois sous deux aspects différents, dans des conditions physiques données ; l'expérience prouve le contraire ; par suite d'inertie à la transformation, on connaît des liquides surfondus, ayant passé le point de solidification sans se solidifier, et de nombreuses formes solides en deçà ou au-delà de leur point de transformation.

De plus, l'expérience montre que, suivant les processus suivis pour amener un corps à un état donné, ses propriétés peuvent être très distinctes : on peut, pour toutes ces raisons, l'observer à une même température et une même pression sous plusieurs aspects présentant quelque propriété remarquable qui les différencie :

- 1° à l'état solide et à l'état de liquide surfondu ;
- 2° à l'état de solide cristallisé, les formes cristallines étant différentes ;
- 3° à l'état cristallisé, amorphe et colloïdal ;
- 4° à un état de plus ou moins grande division mécanique (cuivre, nickel, par exemple).

La complexité des phénomènes que l'on peut ainsi observer en rend la classification très difficile.

L'étude des composés organiques a montré que, dans de très nombreux cas, deux corps peuvent avoir une même formule brute et être cependant très différents par l'ensemble des autres propriétés : on dit qu'ils sont isomères. D'autre part, comme nous venons de le dire, certains corps minéraux, simples ou composés, présentent des formes cristallines différentes, comme l'iodure mercurique rouge et jaune, le soufre orthorhombique et clinorhombique ; on dit qu'ils sont polymorphes, ce qui suppose que leurs propriétés chimiques ne varient pas sensiblement. On peut donc, d'une façon générale, distinguer deux séries de phénomènes : le polymorphisme et l'isomérisie. Par convention, on a donné le nom d'allotropie à l'isomérisie des corps simples.

Ces distinctions, très nettes à l'origine, paraissent aujourd'hui arbitraires. Il n'est plus possible, en fait, de donner à chacun des termes un sens bien net, sans trouver des exemples impossibles à classer. En effet, il est évident que des corps isomères n'ont pas la même forme cristalline ; d'autre part, le polymorphisme est aussi caractérisé par des variations de forme cristalline, pour une même composition centésimale, mais la molécule chimique est supposée rester la même. Or, dans certains cas, la molécule chimique est certainement conservée : ce sont les transformations polymorphiques directes de WYROUBOFF (2), appelées paramorphiques par FRIEDEL (3), dans lesquelles l'édifice cristallin n'est pas détruit lors de la transformation d'une espèce dans l'autre. Le cristal reste homogène et ne subit que des « transformations d'ensemble, réduites le plus souvent à de légères con-

2.— WYROUBOFF, Rev. Gén. Sc., p. 1050, 1909.

3.— FRIEDEL, Dict. Würtz, 2^e supp. « Polymorphisme », 1908.

tractions ». Dans d'autres cas, infiniment plus fréquents, — ce sont les transformations polymorphiques indirectes de WYROUBOFF, — l'équilibre cristallin est détruit. Ici, évidemment, les faits connus ne permettent pas de savoir si la molécule chimique subit une transformation : on est réduit aux hypothèses et les avis des cristallographes sont très partagés. Ce n'est qu'exceptionnellement que l'on peut classer un phénomène comme nettement polymorphique ou non. Le graphite et le diamant, par exemple, sont si différents chimiquement, que l'on a peine à croire à leur identité de composition. Dira-t-on que ce sont des variétés polymorphiques ou des isomères ?

On a proposé de distinguer le polymorphisme de l'isomérisie par ce fait que, dans le premier cas seulement, il y aurait transformation possible d'une espèce dans l'autre : c'est l'opinion de NAQUET (4). Il est aisé de montrer que l'acétylène et la benzine, par exemple, qui sont polymères, ne trouvent plus leur place, ainsi que les cas très nombreux d'isomérisie par transposition moléculaire.

On voit, par là, que la définition du polymorphisme et de l'isomérisie est fort difficile à préciser. Quant à la place à donner à l'allotropie, elle est très variable suivant les auteurs. BERZÉLIUS a créé ce mot pour les corps simples, en opposition avec isomérisie, réservé aux corps composés. Selon lui, en effet, l'isomérisie des corps composés peut être due à deux causes : la polymérie, association de molécules semblables, et la métamérie, terme très général embrassant tout ce qui ne rentre pas dans le premier groupe. Une cause de métamérie peut être un arrangement différent des atomes dans la molécule ; on ne peut rien concevoir de tel pour un composé binaire, d'où l'hypothèse suivante : dans un tel corps pré-

4. — NAQUET, De l'Allotropie et de l'Isomérisie, Thèse. 1860.

sentant deux formes isomériques, l'un des atomes constituants est susceptible d'allotropie.

Nous ne savons pas, en somme, si l'allotropie se poursuit dans les composés : c'est une question que nous examinerons. L'atome immuable de BERZÉLIUS est aujourd'hui considéré comme très complexe, de sorte que ses raisons ont beaucoup perdu de leur valeur.

VAN T'HOFF (5) garde le point de vue de BERZÉLIUS : l'allotropie, selon lui, s'applique aux états isomériques des éléments et comprend la polymérie et la polymorphie. Le plus souvent, le mot est pris dans un sens très différent. NERNST (6) l'applique d'une façon générale au seul état solide. Certains, et ils sont la majorité, l'étendent davantage encore ; NAQUET 4, OSTWALD (7), DUHEM (8) l'appliquent aux corps minéraux simples et composés ; GRAHAM-OTTO (9), LADENBURG (10), à tous les états présentant des différences de propriétés physiques et chimiques.

Enfin, l'impossibilité de distinguer toutes ces expressions : isométrie, polymorphisme, allotropie, en conciliant leur sens avec tous les faits connus, a poussé certains auteurs à les confondre et à ne conserver que l'un des mots pour exprimer un ensemble de faits. BERTHELOT (11) a gardé isométrie et polymorphisme ainsi que FRIEDEL (3). LE CHATELIER (12) a proposé de confondre toutes ces expressions dans le même mot allotropie qui devient ainsi très général. Il sert alors à définir la coexistence de propriétés différentes avec une

5.— VAN T'HOFF, Chimie Physique, t. II, p. 132, 1899.

6.— NERNST, Chimie Générale, t. I, p. 317, 1911. (Trad. Corvisy).

7.— OSTWALD, Princ. de Chimie, p. 137-145, 246-252, 1907.

8.— DUHEM, Thermodynamique et Chimie, 1910.

9.— GRAHAM-OTTO, Repetitorium der Ch., p. 84, 1863.

10.— LADENBURG, Handwörterbuch der Ch. « Isométrie ».

11.— M. BERTHELOT, Leçons sur l'Isométrie, p. 143, 1864.

12.— LE CHATELIER, Leçons sur le Carbone, p. 136, 1908.

même composition centésimale. « Il n'est pas toujours possible d'observer, à la température ordinaire, les différents états d'un même corps quand certains d'entre eux sont instables à cette température. Il suffit qu'on puisse observer, à une température quelconque, le même corps avec des propriétés différentes, pour que l'on soit en droit d'affirmer l'existence de plusieurs états allotropiques ».

Dans cette définition de l'allotropie, rentrent, comme le fait remarquer LE CHATELIER, les trois états d'agrégation ; c'est d'ailleurs une opinion généralement admise aujourd'hui qu'il faut considérer les changements d'état comme des transformations allotropiques. LEHMANN (13), FRIEDEL, JULIUS MEYER (14), sont de cet avis. Depuis les recherches de H. SAINTE CLAIRE DEVILLE, on ne distingue plus les transformations physiques des transformations chimiques. De plus, on admet aujourd'hui qu'il y a continuité entre les trois états d'agrégation, ce qui fait rentrer le passage de l'un à l'autre dans le même ordre d'idées que les transformations polymorphiques. Les observations d'ANDREWS (15) sur la liquéfaction de l'acide carbonique ont montré qu'à la température et à la pression critiques, ce gaz passe indifféremment et sans changement brusque de l'état liquide à l'état gazeux, ou inversement. De plus, les expériences de TRESKA (16) et SPRING (17) sur le fluage des métaux, celles de AUSTEN (18) et SPRING sur leur diffusion, ont montré que certains caractères

13.— LEHMANN, *Molekularphysik*, t. I, p. 594, 1888.

14.— J. MEYER, *Samml. Ch. Vortr.*, t. XV, p. 43, 1909.

15.— ANDREWS, *Phil. Trans.*, t. II, p. 575, 1869.

VAN DER WAALS, *Continuité des états liquide et gazeux*, Paris.

16.— TRESKA, *On the flow of metals*, 1867.

17.— SPRING, *J. Ch. ph.*, t. I, p. 593, 1903.

18.— AUSTEN, *Proc. R. Soc.*, t. LXVII, p. 101, 1900.

des liquides se retrouvent à des degrés différents à l'état solide. Ce n'est donc que l'intensité différente d'une propriété donnée qui distingue ces deux états.

Il faut citer aussi l'existence des cristaux liquides, dont l'étude faite par LEHMANN (19) a nécessité l'extension de la notion d'état cristallin, celle des verres qui passent insensiblement de l'état liquide à l'état solide en présentant une série d'états de plus en plus visqueux sans qu'il y ait à aucun moment de transformation brusque.

Tous ces faits, qui montrent la continuité des trois états d'aggrégation, justifient pleinement leur comparaison à des états allotropiques. Les lois connues des transformations sont d'ailleurs les mêmes.

On ne considère aujourd'hui que l'individualité du cristal, ce qui détache le polymorphisme cristallin des autres phénomènes d'allotropie.

Nous ne voulons d'ailleurs pas insister particulièrement sur les phénomènes de fusion, liquéfaction, vaporisation, qui sont parfaitement étudiés dans les traités spéciaux. Nous ne les envisagerons qu'au point de vue des transformations et par comparaison avec les changements réalisables dans un même état physique.

Nous étudierons, dans un premier chapitre, l'évolution de la notion d'allotropie et, pour appuyer les faits déjà énoncés, la place qu'elle occupait à l'origine, à côté de l'isomérisation et du polymorphisme. Nous examinerons comment l'étude de l'allotropie conduit à poser le problème de l'unité de la matière, et quelles causes peuvent être attribuées à cet intéressant phénomène. De là nous serons amené à envisager le point de vue

19.— LEHMANN, Flüssige Kristalle, Leipzig, 1904.

de BERZÉLIUS et à nous demander si l'allotropie résiste à la combinaison, et si elle se retrouve dans les corps composés.

Dans un second chapitre, nous étudierons l'allotropie à l'état solide et liquide, et tout d'abord le mécanisme de ses transformations. L'impossibilité qu'il y a de trouver une classification satisfaisante nous obligera à envisager ensuite chaque corps successivement.

Nous ferons, dans un troisième chapitre, la même étude des corps à l'état gazeux. On peut faire, ici, des mesures de densité de vapeur qui fixent avec précision la nature du phénomène observé : c'est pourquoi nous avons séparé ces faits qu'il sera alors aisé de grouper d'une façon satisfaisante. Nous envisagerons en même temps l'état moléculaire des corps dissous, intéressants à rapprocher, pour montrer les vérifications expérimentales qui ont été tentées de la théorie des solutions de VAN T'HOFF.

Enfin, dans un dernier chapitre, nous étudierons l'état colloïdal des corps simples, jusqu'aujourd'hui mal connu.

On n'a aucune idée des relations qui peuvent exister entre l'état colloïdal et l'état cristallisé, ni des conditions de transformation d'un état dans l'autre. D'autre part, très peu de corps simples colloïdaux ont pu être obtenus à l'état de pureté absolue. Pour ces raisons, nous nous placerons ici uniquement à un point de vue très général, n'envisageant que les théories du phénomène qui ont été proposées et les quelques faits expérimentaux qui ont été observés sur des corps rigoureusement exempts de matières étrangères.

CHAPITRE PREMIER.

HISTORIQUE.

Notion d'élément. — C'est le plus beau titre de gloire de LAVOISIER d'avoir rompu avec la théorie du phlogistique et précisé la notion de corps simple qu'avaient entrevue avant lui, sans lui donner sa juste valeur, JUNGIUS et Robert BOYLE. L'élément est, au point de vue expérimental, une substance dont le poids augmente dans toutes les modifications chimiques qu'il peut éprouver.

LAVOISIER refusa d'admettre la « matière du feu » dont les molécules, d'après BOYLE, passent, lorsqu'on chauffe par exemple un métal à l'air, à travers les pores des appareils, en nombre assez considérable pour être sensible à la balance. Il voulut voir dans l'augmentation de poids ainsi produite la fixation d'un corps pesant : l'oxygène que PRIESLEY venait de découvrir. Il étudia les produits de la combustion des corps simples alors connus et entre autres du phosphore, du soufre et du carbone.

La notion nouvelle de l'élément chimique, extrêmement précise, devait séduire tous les esprits par sa netteté. Elle permettait de prévoir qu'un jour viendrait où l'on connaîtrait un certain nombre de corps simples, dont l'union donnerait naissance à tous les composés connus. L'avenir confirma cette prévision.

Les différents états du carbone. — A cette époque même les espoirs des alchimistes furent détruits : la recherche de la

Pierre philosophale perdit son prestige et d'ailleurs les essais de transmutation se firent rares.

Comment admettre alors qu'un même corps simple comme le carbone puisse se présenter sous deux aspects aussi différents que le diamant et le graphite ? L'idée n'en pouvait pas venir facilement, car elle semble à priori choquer le sens chimique, tel que l'a créé LAVOISIER. Nous allons voir qu'il fallut une soixantaine d'années de discussions ardentes pour que le monde savant acceptât définitivement la notion de variétés allotropiques.

En 1781, dans une expérience mémorable, LAVOISIER (20) montra qu'en chauffant du charbon dans de l'oxygène, il se fait de l'acide carbonique, avec dégagement de chaleur et de lumière : cette réaction est quantitative ; le charbon est un corps simple.

Quelques années auparavant, il avait étudié la combustion du diamant. On savait depuis fort longtemps que ce corps disparaît lorsqu'on le chauffe à l'air au foyer d'une lentille : cela résultait de nombreuses expériences, entre autres du duc de Toscane (François 1^{er}), DARCET, ROUELLE. Avec MACQUERT et CANET, LAVOISIER (21) reconnut qu'il se fait de l'acide carbonique. Il n'étudia d'ailleurs pas le phénomène quantitativement et ne rapprocha pas cette expérience de la précédente. On peut lire dans son traité de chimie de 1793 (22) « Le diamant présente une propriété qui lui est toute particulière, celle de se brûler à la manière des corps combustibles et de se dissiper entièrement. »

A cette époque, un autre fait était connu. SCHEELÉ (23) venait de montrer que la plombagine, calcinée à l'air, se dissipe presque complètement sans fumée visible : il avait conclu de ses expériences que c'était une espèce de soufre ou de charbon minéral.

Ces faits admis, on n'imagina pas qu'il put y avoir entre

20.— LAVOISIER, Acad. Roy. Sc., p. 448, 1781.

21.— LAVOISIER, Acad. Roy. Sc., p. 564, 1772.

22.— LAVOISIER, Traité élém. de Chimie, t. II, p. 235, 1793.

23.— SCHEELÉ, Mémoires traduits par Mme GUYTON-MORVEAU, t. II, p. 20, 1785.

ces trois corps : charbon, diamant et graphite, les relations étroites que nous connaissons aujourd'hui.

Personne ne se hasarda à une hypothèse choquant un peu les idées nouvelles ; on refit avec soin la combustion du diamant : ce fut l'œuvre de TENNANT (24) qui, chauffant le diamant avec du nitre dans un creuset d'or, caractérisa, comme l'avait fait LAVOISIER, l'acide carbonique, et conclut d'expériences quantitatives précises que le diamant n'est autre chose que du charbon. GUYTON MORVEAU à la suite de ses essais admit la plus grande pureté du diamant, « sa plus grande richesse en vrai carbone » et sa transformation partielle en plombagine par chauffage ; selon lui, la plombagine est un oxyde de diamant du 1^{er} degré, le charbon un oxyde du second degré. ALLEN et PEPYS (25) observèrent alors que la plombagine, le charbon et le diamant consomment « à peu près » la même quantité d'oxygène pour donner la même quantité de gaz carbonique. Ils conclurent cependant que tous trois étaient constitués par une même substance élémentaire.

Peu après, DAVY (26) démontrait que cette conclusion était erronée ; la composition chimique est différente : la plombagine contient du fer, le charbon de l'hydrogène et le diamant de l'oxygène.

C'est à cette époque que parut le « nouveau système de philosophie chimique » de DALTON (27) ; celui-ci, après avoir posé son hypothèse atomique, pensa qu'il y avait certainement une relation entre les états du carbone ; il regarda cet élément comme étant en « différents états d'agrégation », et admit, en opposition avec BERTHOLLET, qu'il peut se présenter sous plusieurs aspects ayant des propriétés différentes.

La question devenait passionnante. Tous les savants de l'époque s'intéressaient vivement à la question ; HAÛY (28) écrivit à ce propos : « Ce sujet est l'un des plus propres à piquer

24.— TENNANT, *Phil. Tr.*, t. II, p. 287, 1799.

25.— ALLEN et PEPYS, *Phil. Tr.*, 1807.

26.— DAVY, *Ann. Chimie*, t. LXXIII, p. 12, 1810.

27.— DALTON, *New syst. of ch. Phil.*, t. II, p. 236, 1810.

28.— HAÛY, *Traité de Minéralogie*, 1822.

la curiosité, ayant pour but de démontrer jusqu'où s'étend l'analogie de nature entre deux corps, que le contraste de leurs propriétés physiques tendrait plutôt à faire regarder comme les extrêmes d'une série. » L'académie s'émut : elle chargea GUYTON MORVEAU (29) de reprendre la question. Celui-ci par des expériences très précises trouva que le charbon et le diamant prennent en brûlant la même quantité d'oxygène, pour donner la même quantité d'acide carbonique. Il pouvait conclure ; il ne le fit pas et nous observons alors un fait extrêmement intéressant : l'auteur, plutôt que d'admettre une idée qui le choque, qui contredit une opinion qu'il s'est faite à priori, conclut, contrairement à sa propre expérience, dans le sens qui lui paraît logique. GUYTON pense que les expériences d'ALLEN et PEPYS sont probablement plus près que les siennes de la vérité : le charbon est un oxyde de diamant.

A la même époque, DAVY (30) reprenait aussi ses expériences, poussé par la publication d'un mémoire de BIOT et ARAGO. Ceux-ci avaient supposé, d'après le grand pouvoir réfringent du diamant, qu'il pouvait contenir de l'hydrogène. DAVY conclut cette fois à son identité complète avec le charbon et le graphite. Il revint à l'opinion émise par TENNANT, « que la différence dépendait de la cristallisation ».

Le polymorphisme. — On voit par cet historique rapidement retracé, avec quelle difficulté cette notion nouvelle s'imposait, qu'un même corps peut se présenter en plusieurs états différents, aux propriétés très dissemblables. Ce qui conduisit les savants à admettre le fait, c'est que les minéralogistes venaient de découvrir le polymorphisme, phénomène comparable, plus saisissable, puisqu'ici les propriétés chimiques ne sont pas sensiblement modifiées. Les faits relatifs au carbone, connus avant ceux-ci, trouvaient leur place parmi eux, et l'opinion de DAVY fut bientôt universellement adoptée.

29.— GUYTON-MORVEAU, Ann. Chimie, t. LXXXIV, p. 20, 1812.

30.— DAVY, Ann. Ch. Phys. (2), t. I, p. 16, 1816.

En 1788, KLAPROTH (31) remarquait que l'aragonite et la calcite avaient même composition chimique. Ce fait était en contradiction avec les vues de HAÛY pour qui « la forme cristalline — forme fondamentale — était un caractère essentiel pour la détermination de la nature d'un corps, une forme différente étant l'indice d'une composition différente ». On discuta beaucoup sur la nouvelle découverte, à laquelle vint se joindre longtemps après un travail de MITSCHERLICH (32), qui montra le premier, sur le soufre, que l'on pouvait artificiellement obtenir des corps dimorphes. Un peu plus tard, FRANKENHEIM (33) reprit ces travaux et remarqua alors ce fait très important, qu'une variété peut se transformer en une autre par variation de température. Il observa même le dégagement de chaleur produit à ce moment ; nous allons d'ailleurs reparler bientôt de son mémoire.

L'Isomérisie. — Vers 1823, l'attention était attirée par les travaux de deux jeunes chimistes qui, travaillant indépendamment l'un de l'autre, avaient préparé deux corps très différents par leurs propriétés et de même composition centésimale. Ce fait venait à l'encontre des opinions généralement admises.

LIEBIG étudiait le fulminate de mercure au laboratoire de Gay-Lussac. Il trouva que ce produit était le sel de mercure d'un acide dont il fixa la composition à H. CNO. En même temps, WOEHLER, à Francfort, retirait du cyanate de potassium un corps nouveau, l'acide cyanique, auquel il donnait la formule H. CNO.

Cette curieuse concordance frappa BERZÉLIUS, qui réunit les deux jeunes chimistes pour s'assurer de la précision de leurs expériences ; convaincu, il déclara que plusieurs corps ayant la même composition centésimale, pouvaient avoir des propriétés très différentes. Plus tard, la découverte faite par Michel FARADAY de l'identité de composition du gaz oléfiant

31. — KLAPROTH, Berg. Journ., 1788.

32. — MITSCHERLICH, Ann. Ch. Phys. (2), t. XXIV, p. 264, 1823.

33. — FRANKENHEIM, J. prakt. Ch., t. XVI, p. 1, 1839.

et d'un carbure retiré du gaz de houille, dont la densité de vapeur était double; celle des acides tartriques droit et racémique démontrèrent qu'une notion nouvelle devait être introduite dans la science : ce fut l'œuvre de BERZÉLIUS, qui créa le mot isomérisie pour exprimer ces phénomènes (34).

L'idée fit fortune : l'évolution rapide de la chimie organique a montré l'importance de ce concept ; il a conduit aux formules de structure, à la stéréochimie, dont l'heureuse influence fut si féconde.

BERZÉLIUS avait classé les phénomènes d'isomérisie en deux groupes ; il distinguait la polymérisie et la métamérisie.

En 1840, il cherchait à se rendre compte des causes de l'isomérisie de composés minéraux, comme l'iodure mercurique, dont FRANKENHEIM (33) venait de publier une étude des plus intéressantes, et les deux pyrites de fer qui intriguaient beaucoup le cristallographe HAÛY. BERZÉLIUS pensa que les phénomènes observés dans ce dernier cas étaient dûs à l'existence dans chacune des pyrites d'une variété de soufre différente, et cela le conduisit à chercher un mot nouveau pour désigner l'isomérisie des corps simples (35).

« Le mot isomérisie exprime le rapport qui existe entre le formiate d'éthyle et l'acétate méthylique, mais il n'est pas applicable aux *états différents que peuvent présenter les corps simples et où ils possèdent des propriétés différentes*. Peut-être devrait-on remplacer ce nom par une autre dénomination mieux adaptée telle que allotropie (de *ἄλλοτροπος* qui signifie d'une qualité différente), ou bien état allotropique. »

Quelle idée se faisait BERZÉLIUS du phénomène qu'il venait de définir ? Lorsqu'il écrivait ces lignes, il connaissait le travail de FRANKENHEIM sur l'isomérisie du biiodure de mercure, et sur celle du soufre !: il l'analysa d'ailleurs avec

34.— Voir OSTWALD, L'évolution d'une science : la Chimie, VII^e ch., 1909 (Trad. Dufour).

35.— BERZÉLIUS, Progrès de la Chimie, t. V, p. 2, 1840 (Trad. franç.).

détails, et l'examen en est des plus suggestifs, par certaines de ses conclusions. Voici celles qui sont à retenir :

« Le dimorphisme a pour cause l'isomérisie et ne doit pas en être séparé.

« Les corps isomériques ont des points de fusion et des points d'ébullition différents...

« Par l'élévation de température, la modification A passe à la seconde modification B à un certain point M.

« A ne peut exister à une température plus élevée que M ; son existence au-dessus de cette température n'a, le plus souvent, que peu de stabilité.

« Si B rencontre A à une température inférieure à M, il commence à se transformer en A au point de contact, et la métamorphose se propage ensuite à partir de ce point plus ou moins rapidement suivant les corps en présence. La métamorphose est souvent accompagnée d'un dégagement de chaleur... »

On trouve ici, d'une façon extrêmement nette, la plupart des caractères de la transformation. La voie était tracée ; nous verrons que le travail de FRANKENHEIM a suscité des recherches très nombreuses.

Le problème de l'unité de la matière.

ROBIQUET (36) avait émis l'idée que le chlore, le brome et l'iode satisfont aux conditions de l'isomérisie, puisqu'ils sont isomorphes. J. B. DUMAS (37), distinguant entre les diverses sortes d'allotropie possibles, entrevit que certains cas pourraient être dus au polymorphisme, d'autres à une véritable isomérisie : il se demanda lui aussi si des corps simples différents ne pourraient pas être isomères. Nous touchons ici de

36. — Lettre de Dumas à Ampère sur l'Isomérisie, Ann. Ch. Phys., (2), t. XLVII, p. 324, 1831.

37. — DUMAS, La philosophie chimique, 1837.

près à la question de l'unité de la matière. BERTHELOT (38), toujours profondément attaché à la philosophie intime de la science, a beaucoup insisté sur ces idées. Dans ses leçons sur l'isomérisie, il fait une place aux métaux présentant une composition sensiblement équivalente, comme le cobalt et le nickel, et à ceux dont les poids atomiques sont multiples les uns des autres, faits à rapprocher de la polymérisie. Les exemples que l'on peut en donner abondent.

De nombreuses combinaisons ont été proposées, reliant les divers corps par leurs poids atomiques : la plus suggestive a été jusqu'ici la classification de MENDELEJEFF dont « le principe est que les propriétés des corps simples, comme les formes et les propriétés des combinaisons, sont une fonction périodique des poids atomiques. »

Une remarque des plus curieuses faite récemment par NICHOLSON (39) est aussi à rapprocher de ces faits ; partant de quatre substances primaires :

Coronium	0.5131
Hydrogène.....	1.0008
Nébulium	1.6277
Protofluor.....	2.3604

on peut retrouver par une combinaison judicieuse de ces chiffres tous les poids atomiques à 1 ou 2 millièmes près. L'auteur montre que ces hypothèses très simples permettent de rendre compte de faits expérimentaux jusqu'ici inexplicables.

De telles idées, que leur apparence fantaisiste a fait longtemps dédaigner, reprennent aujourd'hui un certain intérêt, depuis les dernières découvertes faites sur les substances radioactives. Le principe de la conservation de l'espèce, que les alchimistes ont en vain tenté d'ébranler, a aujourd'hui perdu sa valeur. Des corps jusqu'ici considérés comme des

38.— M. BERTHELOT, Leçons sur l'Isomérisie, p. 145-155, 1864. — Les origines de l'alchimie, p. 293, 1885.

39.— NICHOLSON, Phil. Mag., t. VI, p. 22-864, 1911.

éléments se décomposent spontanément en d'autres éléments sans qu'aucune influence connue puisse faire varier la vitesse de cette réaction d'un nouveau genre. Dans la série de l'uranium par exemple, ce métal se désagrège en une série de produits successifs dont le radium est l'un des termes (40).

Ur I	=	hélium	+	Ur X ¹	vie moyenne	8.10 ⁹ ans.
Ur X ¹	=	Ur X ²	+	rayons β	—	35.5 jours
Ur X ²	=	Ur II	+	rayons β et γ	—	1.7 minutes
Ur II	=	hélium	+	ionium	—	2.10 ⁶ ans ?
Ionium	=	radium	+	hélium	—	2.10 ⁵ ans ?
Radium	=	helium	+	niton	—	2,5.10 ³ ans.
Niton	=	hélium	+	radium A		
Radium A	=	hélium	+	radium B		
—	B	=	radium C ¹	+	rayons β	
—	C ¹	=	—	C ²	+	hélium
—	C ²	=	—	D	+	rayons β
—	D	=	—	E		
—	E	=	—	F	ou polonium	
—	F	=	hélium	+	un métal inconnu qu'on suppose être le plomb.	

Le poids atomique de l'hélium étant 4, on voit qu'un atome d'uranium (238,5) perd trois atomes d'hélium (12) pour donner un atome de radium (226,5).

Les réactions de désintégration radioactive précédentes, dont certaines sont bien établies, donnent un grand intérêt à la question de l'unité de la matière, par laquelle tous les corps simples ne seraient qu'isomères et polymères de l'un ou de quelques-uns d'entre eux.

Il est possible que l'hélium soit l'atome fondamental, comme le fait remarquer WULF (41) qui montre qu'on peut ordonner tous les éléments en deux séries dont les différents termes sont séparés les uns des autres de 4 unités (He = 4) ou d'un multiple de 4 unités.

Voici quelques poids atomiques que nous avons relevés

40.— SODDY, Rev. Scient., t. LI, p. 294, 1913.

41.— WULF, Physikal. Zeits., n° 12, 1911.

dans la table internationale de 1914, comparés aux facteurs de 4.

	Facteurs	Valeur théorique	Chiffre trouvé
Oxygène	4	16	16.
Soufre	8	32	32,67
Calcium.....	10	40	40,07
Titane	12	48	48,10
Fer	14	56	55,84
Brome.....	20	80	79,92
Molybdène.....	24	96	96.
Europium.....	38	152	152.
Tungstène	46	184	184.
Mercure	50	200	200,6
Bismuth	52	208	208.

Il est vraiment curieux que le huitième environ des éléments connus aient des poids atomiques représentant les facteurs de 4 avec une erreur maxima de 3 pour 1000. On trouve d'ailleurs facilement beaucoup d'autres exemples toujours peu distants de la valeur de certains facteurs de 4.

Tous ces faits donnent une grande actualité aux déterminations de poids atomiques. Sans vouloir insister davantage, nous rappellerons qu'en 1815, PROUT (42) remarqua que les poids des différents atomes étaient des multiples du poids de l'atome d'hydrogène. STAS (43) réfuta cette opinion, en montrant par des déterminations précises que les valeurs obtenues n'étaient pas exactement des multiples de l'unité, ni de la moitié, ni du quart. HINRICHS (44) a repris ces dernières années, l'hypothèse de PROUT, en montrant que dans les limites actuelles de précision des expériences, on n'a aucun motif pour attribuer aux poids atomiques des valeurs différant de nombres entiers ou de leurs sous-multiples les plus simples. Son mode de calcul a été récemment attaqué par LE CHATELIER (45) qui conclut « qu'il est possible que les

42.— PROUT, Ann. of. Phil., t. VI, 1815.

43.— DUMAS et STAS, Bull. Ac. Sc. Brux., t. X, 1860.

STAS, Ann. Ch. Phys. (3), t. I. p. 1, 1841.

44.— Notes aux C. R. depuis 1892, t. CXV, p. 1074....

45.— LE CHATELIER, C. R., t. CLV, p. 110, 1912.

poids atomiques préconisés par HINRICHS soient exacts, mais que son raisonnement ne le prouve pas ». La question est fort intéressante à résoudre, car, comme le faisait remarquer W. RAMSAY (46) en 1911, sur 81 éléments, 41 avaient des poids atomiques ne s'écartant pas de plus d'un dixième d'unité par excès ou par défaut d'un nombre entier exact. Un calcul de probabilité montre qu'il y a vingt millions de chances contre une pour que ce fait ne soit pas dû au hasard.

Causes de l'allotropie.

L'allotropie, au sens très général donné par LE CHATELIER, relève de causes différentes, à vrai dire très mal connues. Toutes les classifications que l'on peut faire étant absolument arbitraires, nous étudierons successivement les cas très nets, sans chercher une généralisation fantaisiste.

Deux causes d'allotropie peuvent être distinguées d'une façon indiscutable : la polymérie et la polymorphie.

Polymérie. — La condensation d'une molécule avec une molécule semblable fournit de nombreux exemples bien définis, car le phénomène est souvent mesurable.

Nous étudierons en particulier les états gazeux ou dissous, accessibles à l'expérience. A l'état liquide, les faits sont déjà moins certains ; à l'état solide, les données manquent presque absolument. De nombreux essais ont été tentés dans le but de connaître le poids des molécules liquides ou solides : on tire ceux-ci de formules empiriques ou déduites de certaines considérations théoriques. On trouvera l'exposé complet des relations qui ont été proposées dans les ouvrages de Ch. MAURAIN (47).

Toutes tendent à établir qu'un rapport déterminé entre certaines constantes physiques est le même pour tous les

46. — RAMSAY, Rev. Scient., p. 102, 1912.

47. — Ch. MAURAIN, Les états physiques de la matière, Alcan, 1910, Rev. Gén. Sc., 15 janv. 1910.

corps. Les exceptions observées sont rapportées à des polymérisations.

Certaines de ces formules sont basées sur des mesures de tension superficielle (EÖTVÖS, RAMSAY et SHIELDS). TROUTON a proposé une relation empirique établissant la constance du rapport de la chaleur moléculaire de vaporisation à la température absolue de vaporisation. Cette formule reliée par LE CHATELIER (48) à des considérations théoriques, a été révisée par NERNST (49) et plus récemment par DE FORCRAND (50).

Enfin des essais du même genre ont été faits par VERNON (51), VAUBEL (52), LONGINESCU (53).

Voici quelques-uns des chiffres ainsi obtenus :

	ÉTAT liquide	ÉTAT solide	ÉTAT gazeux	AUTEUR
Soufre.....	42	12.	8	LONGINESCU
»	12	»	»	VERNON
»	8	»	»	DE FORCRAND
Phosphore.....	9	12	4	LONGINESCU
»	4	»	»	VAUBEL, RAMSAY
Chlore.....	3	»	2	LONGINESCU
Aluminium	»	49	»	»
Potassium	132	60	»	»
Sodium.....	108	56	»	»
Lithium.....	»	146	»	»
Magnésium	»	151	»	»

48.— LE CHATELIER, Ann. des Mines (8), t. XIII, p. 340, 1888.

49.— NERNST, Chimie Générale, t. I, p. 312, 1911.

50.— DE FORCRAND, C. R., t. CLVI, p. 1439, 1913.

51.— VERNON, Chem. News., t. LXIV, p. 54, 1891.

52.— VAUBEL, J. prakt. Ch., t. LVII, p. 337, 1898.

53.— LONGINESCU, J. Ch. ph., t. I, p. 289, 296, 390, 1903.

Il semble bien, d'après ces résultats, qu'il y ait association moléculaire dans les cas observés. En comparant certaines des valeurs ci-dessus à celles obtenues sur les gaz, on observe que le poids moléculaire est souvent trouvé sensiblement le même à l'état liquide et à l'état gazeux, ainsi d'ailleurs qu'à l'état dissout.

Polymorphisme.—C'est KLAPROTH (31) le premier qui observa que la calcite et l'aragonite avaient des formes cristallines différentes et une même composition chimique. Cette idée que n'admit pas HAÜY (28) dès l'origine, prit un intérêt particulier quand MITSCHERLICH (32) eût démontré que l'on pouvait artificiellement réaliser des formes dimorphes, sur le soufre par exemple. Plus tard, FRANKENHEIM (33) montra le mécanisme de la transformation: nous avons déjà parlé de son travail. Depuis, l'étude du polymorphisme par d'éminents cristallographes: LEHMANN, MALLARD, WYROUBOFF, FRIEDEL, WALLERANT (54), a fait d'incessants progrès. Les travaux nombreux de GERNEZ sur les transformations ont conduit d'une façon définitive à les comparer et même à les assimiler à des changements d'état.

Pour expliquer le polymorphisme, deux courants d'opinions se sont de tous temps manifestés: est-ce simplement un phénomène physique, dû à une disposition différente de molécules identiques, ou est-ce un phénomène chimique, dû à une véritable isomérisation? Cette seconde opinion a été celle de HAÜY (28) et de PASTEUR (55) qui écrit: « Les substances dimorphes sont des substances isomères dans lesquelles l'arrangement moléculaire est très peu différent; aussi les propriétés chimiques ne sont-elles que peu modifiées ». GEUTHER (56) expliquait le phénomène par une polymérisation de la molécule chimique. Dans le même ordre d'idées, DÖLTER (57) rechercha les différences d'action sur des espè-

54.— WALLERANT, Traité de cristallographie, 1909.

55.— PASTEUR, Ann. Ch. Phys. (3), t. XXIII, p. 267, 1848.

56.— GEUTHER, Lieb. Ann., t. CCXVIII, p. 283, 1883.

57.— DÖLTER, N. Jahresb. Min., 1894.

ces dimorphes de certains agents chimiques, comme le chlore et les acides forts : dans aucun cas, les actions ne sont identiques (A). Il semble donc que l'isomérisie ne puisse se distinguer du polymorphisme. Le problème n'est pas résolu aujourd'hui encore. Comme le fait remarquer WALLERANT, « ce n'est qu'en étudiant de nouveaux cas que l'on pourra espérer les éclaircir ».

Pour jeter quelque lumière sur la question, il serait important de connaître par quel mécanisme un cristal change de forme et de système. Des observations très importantes ont été faites dans ce but, mais il ne semble pas que des conclusions quelconques puissent en être tirées, dès maintenant.

PASTEUR étendit au polymorphisme une notion appliquée par LAURENT à l'isomorphisme. D'après celui-ci, deux formes peuvent être isomorphes sans cristalliser dans le même système, pourvu que ce soit des formes limites : cette même condition, pour PASTEUR, s'applique aux formes dimorphes. Le fait fut en effet montré expérimentalement, sur le soufre par exemple, mais il n'est pas du tout général. MALLARD (58), se plaçant à un point de vue un peu différent, admet que le groupement d'éléments de la forme la moins symétrique, donne naissance à la plus symétrique, par une véritable polymérisation. Cette idée, parfaitement exacte dans certains cas, fut attaquée par WYROUBOFF (59). Pour lui, les réseaux élémentaires — associations de molécules chimiques — sont différents, ce qui donne des particules cristallines différentes. Le groupement de ces particules peut alors se faire suivant un réseau identique au premier (corps symétriques) ou différent (corps pseudosymétriques). Les corps véritablement polymorphes rentrent dans le premier groupe : lors de la transformation, si le réseau cristallin et la particule cristalline se modifient à la fois, le polymorphisme est direct; dans

(A). On doit rapprocher de ces faits les expériences de A. GAUTIER et CLAUSMANN, qui observèrent que l'action de l'acide fluorhydrique sur le quartz est différente suivant que la lame est taillée parallèlement ou perpendiculairement à l'axe (C. R., t. CLVII, p. 176, 1913).

58.— MALLARD, Conf. Soc. Chim., 1887.

59.— WYROUBOFF, Bull. Soc. Minér., t. XIII, p. 277, 1890.

le cas contraire, la particule cristalline est seule changée ; le cristal s'émiette en une infinité de petits cristaux de la seconde espèce : polymorphisme indirect. Il y a recristallisation.

Si, d'autre part, le réseau particulaire diffère plus ou moins du réseau cristallin, on obtient une symétrie-limite, ou pseudo-symétrie. Celle-ci n'exclut d'ailleurs pas le polymorphisme avec qui elle peut subsister. L'idée de MALLARD, d'après cette théorie, ne s'applique plus qu'aux corps pseudosymétriques.

En fait, comme l'a fait remarquer WALLERANT, on ne pourra donner de théorie certaine du polymorphisme que lorsqu'on aura une bonne théorie de la cristallisation.

Tous les cas possibles ont été observés, soit que pour deux espèces dimorphes, le système cristallin reste le même, comme pour le fer qui est cubique : l'une de ses transformations est absolument insensible au point de vue cristallographique ; l'autre se manifeste seulement par la tendance de l'une des formes à prendre plus souvent des facettes octaédriques. Dans d'autres cas, les symétries des deux formes sont à la limite des deux systèmes cristallins : il peut y avoir passage continu de l'une à l'autre par des déformations d'ensemble qui conservent l'homogénéité. Enfin, on observe souvent que l'une seulement des formes a une symétrie-limite, parfois aucune... Nous aurons à envisager des faits de chaque ordre : leur diversité et leur complexité empêchent jusqu'aujourd'hui une compréhension d'ensemble.

L'allotropie se retrouve-t-elle dans les corps composés ?

L'idée que l'isomérisie des corps composés peut être due, dans certains cas, à l'allotropie d'un des éléments de leur molécule, a été énoncée et hardiment développée par BERZÉLIUS (60). Partant de cette idée, on peut attendre que les pro-

60.— BERZÉLIUS, Progrès de la Chimie (5), t. XVIII, 1844.

priétés qui distinguent les différentes modifications du corps simple considéré se retrouveront dans le corps composé, à un degré quelconque : c'est ce que ce savant a essayé de montrer sur de nombreux exemples. Beaucoup ne peuvent plus aujourd'hui être pris en considération, l'allotropie de certains des éléments considérés n'existant pas, comme on l'a reconnu plus tard. Le cas le plus net qui reste est celui des pyrites de fer FeS_2 , cubique et orthorhombique, qui renferment peut-être des variétés différentes de soufre.

De nombreux savants ont depuis lors établi des rapprochements semblables ; M. BERTHELOT (61), surtout, en a donné plusieurs exemples. Il a même admis que « certains faits relatifs à l'allotropie peuvent s'expliquer par une certaine permanence des composés jusque dans les éléments dégagés de ces mêmes composés ». Il a donné à ce phénomène le nom de kénomérie. Il a montré que les deux séries de sulfures de phosphore découvertes par BERZÉLIUS correspondaient peut-être aux deux formes de phosphore blanc et rouge.

On comprend aisément tout l'intérêt de telles considérations ; malheureusement il n'a pas été jusqu'ici possible de les justifier absolument par voie expérimentale. A. GAUTIER (62) a décrit des composés du phosphore, où le métal-loïde selon lui serait dans un état analogue au phosphore rouge. D. BERTHELOT (63), enfin, a exposé un cas très net, le plus net même de tous ceux que l'on connaît, où l'on retrouve sensiblement les mêmes points de transformation entre les variétés allotropiques du corps simple et du corps composé. Il a très heureusement rapproché des propriétés connues du fer, qui se transforme vers 700° et vers 1000° , les observations de H. MOISSAN sur les oxydes de fer. Ce savant avait justement remarqué que ces corps subissent des modifica-

61.— BERTHELOT, C. R., t. XLVI, p. 571, 1858. — Ann. Ch. Phys. (3), t. XLIX, p. 430, 476 ; t. L, p. 376, 1857 ; (4), t. XXVI, p. 462, 1872.

62.— A. GAUTIER, C. R., t. LXXVI, p. 49, 173, 1873.

63.— D. BERTHELOT, Allotropie des corps simples, Thèse, 1894.

tions profondes à des températures voisines des précédentes.

L'hypothèse de BERZÉLIUS est donc très admissible. Il n'est d'ailleurs pas aisé d'en démontrer avec certitude la justesse, ce qui serait cependant du plus grand intérêt. Il convient de remarquer que, si elle est peut-être exacte dans certains cas, elle ne peut pas s'appliquer aux composés isomériques formés de plusieurs éléments ne présentant pas de variétés allotropiques. C'est le cas de l'iodure mercurique, l'iode et le mercure ne présentant pas, comme nous le verrons, plusieurs espèces susceptibles de se transformer l'une dans l'autre par voie réversible.

CHAPITRE II.

ALLOTROPIE à L'ETAT SOLIDE et LIQUIDE.

Généralités sur les transformations et leurs lois.

Idées modernes sur les éléments.

Pour interpréter d'une façon logique tous les phénomènes observés au cours de différentes transformations, il est commode de se représenter tout d'abord ce que GIBBS a appelé des phases. Si l'on considère, par exemple, une solution aqueuse d'un sel quelconque, on distingue deux parties homogènes, la solution et sa vapeur ; ce sont deux phases. Si l'on évapore la solution, le sel cristallisera à un certain moment et l'on aura alors trois phases en présence : le sel, la solution et sa vapeur.

A mesure que l'on concentre une solution, son point d'ébullition s'élève : c'est une phase de première espèce, ce qui la distingue d'une substance pure, qui bout à température constante — phase de seconde espèce.

On appelle changement hylotrope toute transformation qui s'effectue sans modification des propriétés avant et après la transformation. La distillation d'un corps pur rentre dans ce groupe contrairement à celle d'une solution saline donnant naissance à deux phases par séparation du sel et du dissolvant. Cela nous amène à définir les éléments « des substances pures qui n'éprouvent que des transformations hylotro-

pes, quelles que soient les influences énergétiques auxquelles elles puissent être soumises. » Cette définition donnée par OSTWALD (1) ne tient pas compte des changements d'état ni des modifications polymorphiques. En faisant rentrer les uns et les autres comme exception, on peut les définir des transformations hylotropes de seconde espèce donnant naissance à deux phases de même composition.

Certaines de ces transformations que peuvent subir les corps simples sont réversibles, d'autres ne le sont pas. LEHMANN (2) a proposé d'appeler énantiotropes les premières qui peuvent être réalisées dans les deux sens et monotropes les secondes. Ce dernier cas se réalise pour des transformations allotropiques, lorsque la température de transformation est supérieure aux températures de fusion des deux formes comme pour l'iode et l'argent par exemple. Dès lors, l'une n'est stable à aucune température à l'état solide ; on dit qu'elle y est en faux équilibre. La transformation monotrope caractérise d'ailleurs toujours la rupture d'un état en faux équilibre comme la cristallisation d'un liquide surfondu ou d'une solution sursaturée.

Les lois de la thermodynamique ne s'appliquent qu'à des modifications réversibles : l'étude de celles-ci se résume à celle des observations suivantes :

1° La transformation d'une espèce dans l'autre se réalise à une température fixe pour une pression donnée, avec un effet thermique défini par le sens de la réaction.

2° Chaque variété est stable dans des limites de température déterminées.

3° Il arrive souvent que si on la sort de cette zone, elle subsiste sans se transformer, donnant ainsi naissance à ce que LE CHATELIER a appelé un « repos chimique », et DÜHEM un « faux équilibre. »

4° Ces états spéciaux sont caractérisés par leur instabilité : on peut les faire cesser par une sorte d'action catalytique, en

1.— OSTWALD, L'évolution d'une science : la Chimie (Trad. Dufour), Flammarion, 1911.

2.— LEHMANN, Molekularphysik, t. I, p. 119, 1888.

les mettant en présence d'une trace de l'espèce normalement stable.

Règle des phases.

On se représente naturellement que les lois relatives aux transformations seront variables avec la complexité des systèmes considérés. La règle des phases énoncée par Willard GIBBS permet d'ordonner les phénomènes observés. En appelant « phases » les diverses parties homogènes du système, et « constituants indépendants, les corps en présence dont la masse peut être choisie d'une façon arbitraire sans contredire la définition même de l'espèce des systèmes que l'on étudie » (3), GIBBS a indiqué la relation suivante :

$$n + 2 - \varphi = V$$

φ représente le nombre des phases.

n représente le nombre des constituants indépendants.

V représente la variance ou le degré de liberté du système.

Si l'on considère un corps pur gazeux par exemple, il obéit à la loi des gaz : $PV = RT$. Son état est déterminé par la connaissance de deux des variables P , V , T ; ce qui fixe la troisième. Il en est de même pour un solide ou un liquide. Un corps pur est donc divariant. Les deux variables considérées peuvent être le volume, la pression, la température, l'état électrique ou magnétique. C'est ce qu'indique le chiffre 2 que l'on trouve dans la formule de GIBBS.

Considérons ce que l'on observera dans des systèmes plus complexes. Soit dans un récipient de l'eau, et dans un autre de la vapeur d'eau : l'un ou l'autre système, pris séparément est divariant. Mettons les deux phases en présence : lorsque l'équilibre sera établi, elles seront à la même pression et à la même température. Il est facile de montrer que, dans le cas de deux phases en présence, la pression et la température doi-

3. - DUHEM, Thermodynamique et Chimie, p. 130, 1910.

vent nécessairement être liées l'une à l'autre par une loi, ce qui rend le système monovariant. Augmentons en effet la pression d'une quantité infiniment petite à température constante : toute la vapeur se condensera. Elevons au contraire la température à pression constante : toute l'eau se vaporisera. Dans les deux cas, l'une des phases disparaît ; donc les deux phases ne peuvent être conservées que si l'on fait varier à la fois la température et la pression.

On voit que l'apparition d'une phase nouvelle abaisse d'une unité la variance du système. L'apparition d'un constituant nouveau l'augmente au contraire d'autant. Nous n'avons, d'ailleurs, à envisager ici que les changements d'état, et dans ce cas évidemment, $n = 1$.

Considérons ce qu'il advient lorsque la complexité augmente, c'est-à-dire lorsque s'accroît le nombre de phases :

$\varphi = 1$, $V = 2$. Dans de tels systèmes, on pourra modifier à la fois et indépendamment l'une de l'autre la température et la pression, sans pour cela modifier l'équilibre. C'est le cas d'un solide que l'on chauffe normalement.

$\varphi = 2$, $V = 1$. Dans ce cas, la température et la pression sont liées l'une à l'autre par une loi, et si l'on fait varier l'une, l'autre prendra nécessairement une valeur déterminée pour que l'équilibre puisse subsister (variation du point de transformation en fonction de la pression).

$\varphi = 3$, $V = 0$. Un tel système n'existe que pour une pression et une température déterminées, ce qui correspond à un triple point dans le diagramme.

$\varphi = 4$, $V = -1$. Lorsque la variance devient négative, le système ne peut être en équilibre à aucune température et sous aucune pression. On ne peut pour cette raison observer en équilibre de la vapeur de soufre, du soufre liquide, du soufre orthorhombique et du soufre monoclinique.

On voit que dans le premier groupe, des systèmes divariants, rentrent les phénomènes de dilatation, de compressibilité que nous n'avons pas à envisager. Le second, de beau-

coup le plus important, renferme tous les changements d'état, et le troisième n'est qu'un cas très particulier de l'histoire de ceux-ci, dont l'étude est d'ailleurs précieuse. Il suffit de rappeler que c'est par l'obtention d'un triple point que JOLIBOIS a été mis sur la voie de la nouvelle variété de phosphore appelée par lui pyromorphique.

En fait, certaines anomalies ne rentrent pas dans la règle des phases. Elles semblent même la contredire. J. MOUTIER (4) a montré que tous les équilibres prévus par la théorie se réalisent expérimentalement, mais que l'inverse n'est pas exact. Il arrive en effet, que l'équilibre subsiste dans des conditions où, théoriquement, il devrait se détruire. Il se produit alors ce que nous avons vu appeler des états hors d'équilibre.

Si l'on représente, en fonction de la pression et de la température, tous les équilibres susceptibles d'être observés entre différents états d'un même corps, on réalise un diagramme d'état. Celui-ci comporte des systèmes univariants : courbes de tensions de vapeur, courbes de transformations (fusion, changement de forme cristalline), et des systèmes invariants, c'est-à-dire des triples points résultant de la rencontre de deux des courbes précédentes. Nous aurons à considérer plusieurs de ces diagrammes.

Si l'on considère le diagramme d'état d'un corps, on observe que chacun des points de transformation a une valeur particulière variable évidemment avec les deux états qu'il limite. C'est ainsi que le point de fusion n'est pas rigoureusement comparable à un point de transformation polymorphique, par exemple. L'impossibilité de surchauffer un solide au-dessus de son point de fusion fait qu'on ne pourra jamais observer de faux équilibre qu'au dessous de ce point (surfusion); on pourra d'autre part obtenir deux espèces dimorphes, successivement en faux équilibre, en deçà et au-delà de leur point de transition.

4.— MOUTIER, Encyclopédie Frémy, t. II, p. 386, 1881.

Loi du déplacement de l'équilibre.

LE CHATELIER a énoncé sous le nom de loi de déplacement de l'équilibre le principe suivant qui est très général.

« Toute modification apportée dans un système en équilibre par la variation d'un des facteurs de l'équilibre, — température, pression, concentration, — est de nature telle qu'elle tend à s'opposer à la variation qui la détermine ».

Toute élévation de température produira une transformation qui tendra à absorber de la chaleur, c'est-à-dire à abaisser la température ; toute élévation de pression, une diminution de volume ; tout accroissement de concentration, la disparition d'une certaine quantité du corps considéré.

Systèmes univariants.

Tension de transformation et point de transformation. — Nous avons vu que dans de tels systèmes la pression et la température sont liées par une loi, et que toute variation de l'une entraîne nécessairement une variation déterminée de l'autre, pour ne pas modifier l'équilibre.

A une température donnée, la pression à laquelle le système est en équilibre a une valeur déterminée, que l'on nomme *tension de transformation*, à la température considérée.

Inversement, pour une pression donnée la température pour laquelle le système est en équilibre a une valeur appelée *point de transformation*, sous la pression considérée.

C'est par la connaissance de systèmes univariants que l'étude des phénomènes d'équilibre chimique a commencé, faite par DEBRAY et ISAMBERT sur des phénomènes de décomposition chimique, par TROOST et HAUTEFEUILLE sur des modifications allotropiques (5). Ceux-ci ont observé une tension de dissociation ou de transformation analogue à la tension

5.— TROOST et HAUTEFEUILLE, ANN. EC. NORM. (2), t. II, p. 253, 1873.

de vapeur saturée. « C'est en mettant en évidence l'analogie entre ces trois sortes de tension, qu'ils ont fait entrer dans les esprits les plus rebelles la pensée de S^{te} CLAIRE DEVILLE. Il n'y a pas de mécanique chimique distincte de la mécanique physique : tous les changements d'état physique ou de constitution chimique dépendent des mêmes lois générales » (DUHEM).

La notion de tension de transformation a été introduite par TROOST et HAUTEFEUILLE qui considéraient, comme l'avait fait REGNAULT, qu'un même corps, pris à la même température sous deux états différents, possède la même tension de vapeur.

MOUTIER(6) a montré qu'au contraire l'eau à 0° et la glace à 0° devaient théoriquement avoir une tension différente, en fait d'une quantité extrêmement petite.

L'expérience a justifié cette prévision. RAMSAY et YOUNG, FISCHER ont observé les différences suivantes, l'excès appartenant à l'eau surfondue :

0 mm. 155 à — 5°

0 mm. 22 à — 10°.

Le triple point de l'eau a pour ordonnées : $t = 0^{\circ}007$; $p = 4 \text{ mm. } 6$. GERNEZ a démontré le même fait sur l'acide acétique surfondu et cristallisé.

De même, comme l'a observé HITTORF, si l'on chauffe à 310° du phosphore ordinaire dont la tension est de 3 atm. 2, on voit celle-ci s'abaisser jusqu'à 0 atm. 6, qui est la tension maxima du phosphore rouge à la même température. Dès lors, ces transformations doivent être, d'après MOUTIER, complètement assimilées à des phénomènes de vaporisation, comme d'ailleurs ceux de dissociation. VAN T'HOFF (8) est arrivé à une conclusion analogue par l'étude des températures de transformation.

A une température donnée, il s'établit donc, entre deux

6.— MOUTIER, Ann. Ch. Phys. (5), t. I, p. 343, 1874.

8.— VAN T'HOFF et DEVENTER, Rec. Tr. Ch., Pays-Bas, t. V, p. 255, 1886.

variétés, une véritable distillation vers celle qui a la plus faible tension de vapeur. Les deux variétés sont stables en présence l'une de l'autre, au point où leurs tensions sont égales. La mesure précise des différences de tension de vapeur est souvent peu praticable dans l'étude des triples points de fusion ; au contraire, le fait est parfois facile à observer dans le cas des transformations polymorphiques. Le phosphore nous en fournira un exemple très net.

Courbes des tensions de transformation. — La loi, qui lie pour un équilibre donné la pression et la température, peut se représenter par une courbe construite par rapport à un système d'axes rectangulaires, dont chacun représente l'une de ces variables.

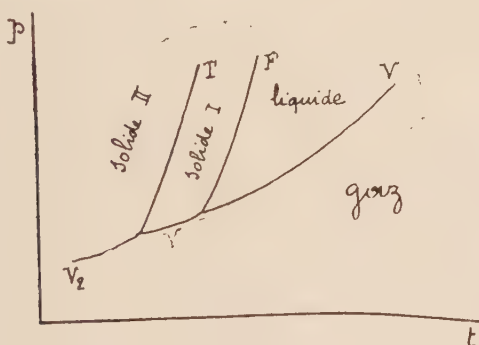


FIGURE 1. — Diagramme d'état schématique.

La courbe liquide-vapeur *V* est appelée courbe de tension de vapeur saturée du liquide ; la courbe solide-liquide *F*, courbe de fusion ; celle des transformations polymorphiques *T*, courbe de transformation. MALLARD et LE CHATELIER (9) ont fait la première étude de celle-ci sur le biiodure de mercure.

Si le point figuratif d'un état donné ne se trouve pas sur la courbe, on peut prévoir ce qui arrivera à l'aide des deux principes suivants :

9.— MALLARD et LE CHATELIER, J. Phys. (2), t. IV, p. 305, 1885.

Loi de Moutier (10). — Le point est à droite ou à gauche de la courbe (axe des températures). Il se produit, dans ce cas, une modification qui, accomplie normalement, dégagerait de la chaleur si la température est inférieure à ce qu'elle devrait être (T_1), et, inversement, en absorberait si la température est trop élevée (T_2).

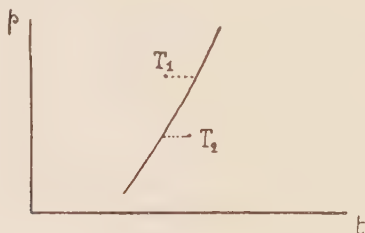


FIGURE 2.

En effet, en dessous du point de fusion, le liquide se congèle ; au-dessus, le solide fond.

Loi de Robin (11). — Le point est au-dessus ou au-dessous de la courbe (axe de pression). S'il est au-dessus (P_1), il y

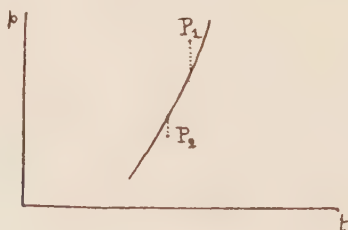


FIGURE 3.

aura diminution de volume ; au-dessous, augmentation. Par exemple, si on diminue la pression de vapeur saturante d'un liquide, le point est au-dessous de la courbe : il y a augmentation de volume par vaporisation du liquide, et inversement.

Les phénomènes de faux équilibre sont nombreux. Outre la surfusion, l'inertie des transformations polymorphiques,

10.— MOUTIER, Bull. Soc. Phil., (6), t. XIII, p. 5, 1876.

11.— ROBIN, Bull. Soc. Phil. (7), t. I, p. 24, 1877.

COULIER (12), puis WÜLLNER et GROTRIAN (13) ont montré qu'on pouvait sous-refroidir une vapeur en l'absence de toute trace de liquide, sans la condenser.

Relation entre les facteurs de l'équilibre. -- Loi de Clapeyron. — D'une façon très générale, qu'il s'agisse de la vaporisation, de la fusion et de la solidification ou de changement de forme cristalline, la transformation se produit à un point fixe, auquel les deux phases sont stables en présence l'une de l'autre, pour une pression donnée. La chaleur dégagée ou absorbée, suivant le sens de réaction considéré, est donnée par la relation de CLAPEYRON-CLAUSIUS

$$L = \frac{T}{E} (u' - u) \frac{dp}{dt}$$

où L représente la chaleur latente mise en jeu;

u' et u , le volume du corps dans chacun des deux états considérés ;

$$T = 273 + t.$$

$$E = \text{l'équivalent mécanique de la calorie } 4,189.10^7.$$

Cette équation permet de calculer l'un quelconque des différents termes, connaissant tous les autres. Pour la vaporisation et la fusion, nous ne pouvons que renvoyer aux traités classiques de thermodynamique qui traitent la question en détail. Nous rappellerons simplement comment on en vérifie l'exactitude expérimentalement.

A l'aide de cette formule, on peut prévoir comment varie le point de transformation avec la pression. Il suffit de remplacer la dérivée par un rapport d'accroissements finis, ce qui donne :

$$Dt = \frac{T}{LE} (u' - u) Dp$$

La loi précédente fut appliquée par CLAUSIUS à la vaporisation, par THOMSON à la fusion, et par MALLARD et LE CHATELIER aux changements d'état allotropiques de l'iode.

12.— COULIER, Mém. Méd. Mil., t. X, 1863.

13.— WÜLLNER et GROTRIAN, Pogg. Ann., t. XI, p. 545, 1880.

d'argent. De nombreuses recherches furent faites pour vérifier sa concordance avec les faits expérimentaux.

Voici, par exemple, les variations du point de fusion du soufre (HOPKINS).

Atmosphères	
1	107°
519	135°2
792	140°5

TAMMANN (15) et HULETT (16) ont déterminé l'influence de la pression sur la fusion du phosphore blanc. Voici les valeurs qu'ils ont observées :

	Pression	Température de fusion	
		Trouvée	Calculée
HULETT.....	1	44,10	»
—	25	44,80	»
—	50	45,50	»
—	75	46,30	»
—	100	47,00	»
—	125	47,70	»
—	150	48,45	»
—	175	49,20	»
—	200	49,85	»
—	225	50,57	»
—	250	51,33	»
—	275	52,09	»
—	300	52,80	»
—	500	57,80	58,00
TAMMANN.....	578	59,85	»
—	956	70,18	»
—	1.000	71,50	71,7
—	1.431	81,78	»
—	1.500	84,60	84,80
—	1.872	92,01	»
—	1.885	92,02	»
—	2.000	97,50	97,50

15.— TAMMANN, Wied. Ann., t. LXVI, p. 473, 1898.

16.— HULETT, Z. Ph. Ch., t. XXVIII, p. 662, 1899.

MALLARD et LE CHATELIER (17) ont montré l'influence de la pression sur la transformation de l'iodure d'argent qui, à la pression normale, se transforme à 146° et, à une pression de 2.500 kilog. par centimètre carré à la température de 20° . La formule de CLAPEYRON donne, pour le changement de volume, une valeur comparable à celle trouvée par l'expérience.

Beaucoup d'autres vérifications expérimentales de la loi de CLAPEYRON ont été faites et leurs résultats sont très satisfaisants. Nous les rapporterons à leur place, dans l'étude particulière de chaque corps.

La loi de CLAPEYRON vérifie la loi du déplacement de l'équilibre. On voit, en effet, que, pour toute transformation se réalisant avec augmentation de volume, comme la fusion, toute augmentation de pression accroît la température de transformation ; la fusion est donc réalisée plus difficilement lorsque la pression croît. C'est le cas général. Il y a des exceptions, comme la fusion de la glace qui se fait avec diminution de volume. Tout accroissement de pression abaisse alors la température de transformation.

Influence de la température sur l'effet thermique. — Nous avons étudié les conditions d'équilibre des diverses formes polymorphiques, les relations trouvées par voie théorique, puis expérimentale, entre les divers facteurs de l'équilibre. Il nous reste à étudier l'influence de la température sur l'effet thermique. La quantité d'énergie libérée par une transformation quelconque est, en effet, différente avec les conditions d'expérience.

Il est facile de s'en rendre compte. Considérons l'unité de masse du système étudié à la température t_1 , où il se transforme ; la quantité de chaleur $+Q_1$ est absorbée. Elevons la température jusqu'à t_2 ; nous fournissons la quantité de chaleur $+C_2(t_2-t_1)$, C_2 étant la chaleur spécifique de la variété stable à haute température. Par un artifice, rendons possible la transformation inverse à la température t_2 . La quantité de chaleur $-Q_2$ est dégagée.

17. — MALLARD et LE CHATELIER, Bull. Soc. Minér., t. VII, p. 478, 1884.

Ramenons la température de t_2 à t_1 ; il se dégage $-C_1(t_2-t_1)$. Le système étant revenu à son état initial, la somme des chaleurs mises en jeu doit être nulle, ce qui donne :

$$Q_1 + C_2(t_2-t_1) - Q_2 - C_1(t_2-t_1) = 0$$

d'où l'on tire :

$$\frac{Q_2 - Q_1}{t_2 - t_1} = C_2 - C_1$$

La différence des chaleurs spécifiques des deux espèces qui subissent la transformation égale la variation de l'effet thermique par degré de température. A l'aide de ce principe, on peut calculer l'effet thermique à une température quelconque, d'après la courbe des chaleurs spécifiques des deux modifications. La connaissance de ces faits est très importante, car elle permet, d'après NERNST, de prévoir qu'une transformation exothermique pourra devenir endothermique au delà du point de rencontre des deux courbes, quand elles se rencontreront. Nous aurons à en reparler à propos du diamant.

Systèmes invariants. — Triples points.

Lorsque plusieurs courbes représentant les variations d'un système univariant en fonction de la pression et de la température se coupent, le point de rencontre obtenu présente un caractère très particulier. Le seul cas qui nous intéresse est le plus simple, celui des triples points, où se rencontrent trois courbes. Celles-ci limitent trois phases : le système est donc invariant en ce point, où les trois phases pourront exister en équilibre. En dessus et en dessous de ce point, l'une des phases doit disparaître.

Considérons les 3 systèmes suivants et leurs courbes d'équilibre :

solide-liquide F,
liquide-vapeur V,
solide-vapeur V'.

Si la fusion est accompagnée d'une augmentation de volume, la courbe F monte de gauche à droite, car, en vertu de la loi de Clapeyron, le point de fusion croît avec la pression : c'est le cas le plus général (fig. 4). Pour les corps

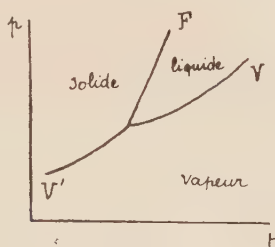


FIGURE 4.

dont la fusion s'accompagne d'une diminution de volume (fig. 5), le point de fusion décroît quand la pression croît : la courbe de fusion monte de droite à gauche. On voit que dans le premier cas, en-dessous du triple point, seul le système solide-vapeur pourra être observé en équilibre ; au contraire dans le second cas, on pourra en outre observer le système solide-liquide.

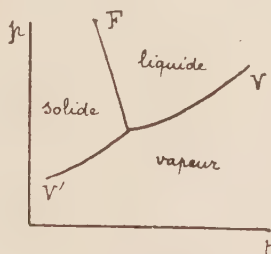


FIGURE 5.

Au triple point, on peut montrer que la courbe V' de sublimation est toujours placée en dessous du prolongement de la courbe V de vaporisation : en effet, on voit que, en ce point, en appelant

- F la chaleur de fusion,
- L la chaleur de vaporisation,
- S la chaleur de sublimation.

on a évidemment $S = F + L$.

donc $S > L$.

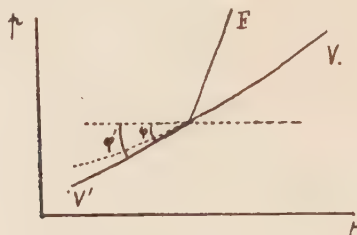


FIGURE 6.

La formule de Clapeyron donne pour S et F les 2 valeurs suivantes, en négligeant la différence de volume entre le solide et le liquide vis-à-vis de celle de la vapeur :

$$L = \frac{T}{E} v_1 \varphi \qquad S = \frac{T}{E} v_1 \varphi'$$

φ et φ' représentant le coefficient angulaire $\frac{dp}{dt} = \text{tg } \alpha$ des courbes :

$$\varphi' > \varphi$$

Donc la courbe V' est placée sous le prolongement de la courbe V .

Les faux équilibres.

Principe d'Ostwald (18). — Nous venons d'étudier les lois de transformations normales. Les faits observés sont parfois différents et un corps peut souvent passer la courbe de transformation sans y subir de changement. Il est alors instable et une influence très faible pourra faire cesser plus ou moins rapidement son inertie. Les lois que nous avons rappelées permettent de prévoir comment on peut obtenir de telles

18.— OSTWALD, Chimie Inorganique, t. I, p. 296, 1913.

modifications instables. OSTWALD a énoncé la règle suivante : « Quand un corps abandonne un état instable, il ne « passe pas directement à l'état le plus stable, mais à l'état « le plus voisin de l'état primitif, c'est-à-dire celui qui est « atteint avec la moindre perte d'énergie. » On obtiendra donc la modification instable par cristallisation d'un liquide surfondu, ou d'une solution sursaturée (A). GERNEZ (19) a montré au cours d'expériences très curieuses sur l'iodure mercurique, que la condensation de vapeurs d'iodure rouge ou jaune, ou l'évaporation d'une solution à moins de 126° — température de transformation — donnait naissance à la variété jaune, cependant instable dans ces conditions.

Ces états instables sont fréquents : c'est le cas d'un liquide surfondu, d'une solution sursaturée, d'une vapeur sous-refroidie, d'une modification polymorphique en état de surfusion cristalline (MALLARD), ou de surchauffe cristalline (GERNEZ). On peut surtout dans ces deux derniers cas amener une variété parfois très loin dans sa zone d'instabilité. Nous allons voir que l'étude des vitesses de cristallisation, à des distances variables du point normal, présente au point de vue de l'histoire de certains corps une importance capitale.

Courbe des vitesses de transformation. — C'est sur les liquides surfondus qu'ont été faites les premières recherches. On peut trouver un historique détaillé de cette question dans la thèse de LEENHARDT (Paris 1908). GERNEZ a observé que cette vitesse varie avec la différence entre la température de fusion et la température de l'expérience (20). Elle varie aussi pour le soufre avec les traitements antérieurement

A. Comme le fait remarquer WALLERANT, la règle d'Ostwald mérite quelques remarques. Elle semble tout d'abord sujette à exception, et d'autre part sa vérification exige certaines conditions. D'après lui, la formation de la variété instable aux dépens de liquide en surfusion ou de solution sursaturée doit être attribuée à la préexistence de germes cristallins (Cristallographie, p. 232).

19.— GERNEZ, C. R., t. CXXIX, p. 1234, 1899. — T. CXXXVI, p. 1322, 1903.

20.— GERNEZ, Ann. Ch. Phys. (6), t. III, p. 266, 1884. — T. VII, p. 233, 1886.

subis par le corps étudié, probablement par la production de variétés différentes. TAMMANN (21) a observé que la vitesse varie pour chaque face du cristal; si l'on opère dans un tube étroit, le cristal qui se forme place sa face à plus grande vitesse perpendiculaire à l'axe du tube; la vitesse correspondante est appelée la vitesse linéaire de cristallisation. Les courbes obtenues, par exemple, sur le soufre par GERNEZ pour différentes températures présentent en général l'allure de la figure 7 : la vitesse croît d'abord, passe par un maxi-

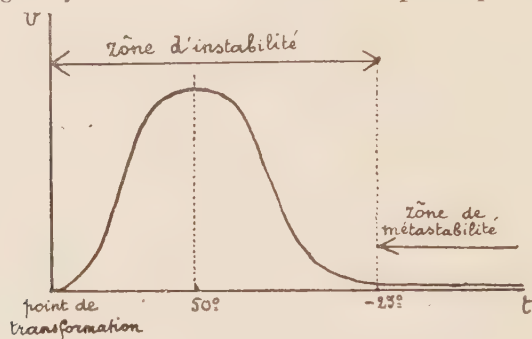


FIGURE 7. — Courbe des vitesses de cristallisation de la variété en surfusion cristalline. (Soufre clinorhombique).

mum qui s'étend sur un palier plus ou moins prolongé, puis décroît jusqu'à rejoindre asymptotiquement l'axe des températures. En ce point, la vitesse de transformation de la forme instable est pratiquement nulle. On dit alors qu'elle est en un état **métastable** (A).

LEENHARDT, après avoir retrouvé les résultats précédents pour les solutions sursaturées, a observé que des traces

A. — Ce mot a parfois été pris dans un sens plus général pour désigner l'état d'un corps qui a passé le point de transformation; il peut alors se modifier brusquement, soit seul, soit en présence des cristaux stables. (WALLERANT, *Cristallographie* 211). Le sens donné ici semble plus précis; métastable signifie alors « instable en théorie, mais pratiquement stable » (C. MAURAIN, *Etat phys. de la matière*, p. 158).

21. — TAMMANN, *Z. Ph. Ch.*, t. XXVII, p. 152, 1897. — T. XXIX, p. 58, 1899.

d'impuretés diminuent la vitesse de cristallisation, proportionnellement à la racine carrée de la concentration de l'impureté. TAMMANN a étudié le pouvoir spontané de cristallisation des liquides surfondus ; il le définit : le nombre des germes solides formés dans un temps donné. Sa variation est en tous points analogue à celle de la vitesse. L'influence des germes étrangers a été étudiée par MARCELIN (22).

Ces faits se retrouvent dans les transformations polymorphiques. TAMMANN (23) en a fait une étude des plus intéressantes : tous les résultats qui pourront être apportés dans cette voie seront des plus féconds pour l'interprétation de certains phénomènes mal expliqués. Nous donnons ici comme exemple la courbe des vitesses de cristallisation du soufre clinorhombique au-dessous du point de transformation. Il y a un maximum à 50°, et à — 23° les deux variétés de soufre sont pratiquement stables l'une en présence de l'autre.

Un autre exemple typique a été donné par GERNEZ (24) qui a pu conserver du biiodure de mercure jaune pendant dix ans, en contact avec des cristaux rouges, sans transformation à la température ordinaire.

On voit, dans les deux cas, que la zone des vitesses positives s'étend sur environ 110°. Plus bas, les variétés instables deviennent métastables.

Ces faits nous montrent pourquoi deux variétés cristallines peuvent subsister à une même température sans se transformer. Plusieurs autres causes sont possibles : 1° le point de transformation est supérieur au point de fusion des deux espèces ; l'une est en surfusion cristalline, et la transformation sera toujours monotrope ; 2° le point de transformation est placé à très basse température où les frottements internes empêchent la transformation : l'une des deux espèces est toujours en surchauffe cristalline ; sa transformation d'après la loi de Moutier se fera avec absorption de chaleur ; 3° enfin, TAMMANN a montré que, pour certaines

22.— MARCELIN, C. R., t. CXLVIII, p. 631, 1909.

23.— TAMMANN, Krist. und. Schmelzen, 1903.

24.— GERNEZ, C. R., t. CXXXVIII, p. 1015, 1909.

valeurs de la température et de la pression, les deux espèces sont également stables. Il y a deux courbes convergentes limitant entre elles un espace qui définit cette condition (fig. 8). Ce fait, démontré pour quelques corps serait intéressant à généraliser (25).

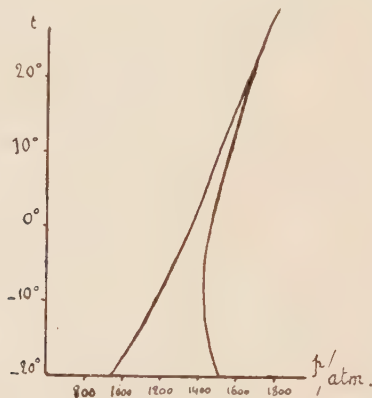


FIGURE 8. — Courbe de transformation du phénol (TAMMANN).

Dans tous les cas précédents, nous avons considéré l'étude des vitesses de transformation, au-dessous du point de transformation ; au-dessus, elle est très différente. La vitesse croît avec la température suivant une courbe continuellement ascendante (voir étain).

Catalyseurs. — Les corps en faux équilibre peuvent donc être ramenés à la forme stable par l'intervention d'une énergie étrangère, la chaleur. De plus, d'autres énergies peuvent être utilisées dans le même but : la lumière, l'électricité et certaines radiations comme, par exemple, celles que fournit le radium. Lorsqu'elles n'agissent pas en élevant la température (étincelles électriques), leur action peut être considérée comme catalytique. Tandis en effet que la chaleur est un phénomène moléculaire, ces énergies se manifestent en dehors de toute masse matérielle, par des vibrations de l'éther. Suivant une idée émise par BERTHELOT, l'énergie manifestée

25. — WALLERANT, *Cristallographie*, p. 225, 1909.

sous forme lumineuse ne fait qu'abaisser la température à laquelle se fait une réaction, ou, plus exactement, qu'accélérer une réaction qui, sans elle, mettrait un temps presque infini à se produire (LEMOINE) 26.

Dans de nombreux cas d'ailleurs, l'intervention de catalyseurs chimiques peut être utile pour faire sortir de sa zone d'indifférence une espèce devenue métastable. Nous observerons des exemples très nets pour le phosphore. L'emploi des catalyseurs peut être très utile pour déterminer les conditions d'équilibre d'une espèce.

On peut interpréter leur action de présence par des réactions très diverses : l'hypothèse la plus fréquemment émise est la formation de produits intermédiaires. Il est des cas où elle ne s'applique pas. L'explication n'est pas alors connue.

Valeur particulière de certains points de transformation. — « Allotropie dynamique »...

LE CHATELIER (27) a fait remarquer que les principes que nous venons d'énoncer, érigés jusqu'alors en lois absolues, peuvent parfois ne pas s'appliquer simplement. Il est incontestable que certaines transformations réversibles s'effectuent intégralement à une pression et une température invariables, mais il n'en est pas toujours ainsi. La transformation magnétique du nickel se fait certainement dans un intervalle d'une vingtaine de degrés, et aussi celles du cobalt et du fer. Il y aurait, dans ce cas, une zone de transformation dans laquelle les deux variétés solides seraient en équilibre, les proportions relatives de chacune d'elles étant bien définies pour une température donnée. Comme le fait remarquer LE CHATELIER, l'étude de telles transformations est difficile dans le cas des solides, l'absence presque complète de diffusion étant pratiquement un obstacle à l'établissement d'un état d'équilibre réversible. Cependant, la

25.— LEMOINE, Rev. Scient., p. 678, 1912.

27.— LE CHATELIER, C. R., t. CXXIX, p. 497, 1899.

diffusibilité n'est pas impossible. Elle a, en effet, été observée par SPRING (28) sur des mélanges de sulfate de sodium et de carbonate de baryte solides.

D'ailleurs, la courbe de transformation du phénol étudiée par TAMMANN (fig. 8) montre bien que, pour des valeurs particulières de la température et de la pression, les deux espèces peuvent devenir stables l'une en présence de l'autre.

La notion a été reprise par plusieurs auteurs et audacieusement développée. Nous aurons d'ailleurs l'occasion d'en examiner quelques exemples. Sous le nom d'allotropie dynamique (A), COHEN et ses élèves (29) ont étudié plusieurs cas d'équilibre de cette nature entre variétés polymorphiques. Il semble même, d'après eux, que les exemples soient nombreux. Certaines de leurs conclusions sont discutables, et pour le phosphore par exemple, ont été critiquées, mais l'idée première n'en subsiste pas moins, méritant que l'on s'y arrête.

Ces équilibres homogènes se présenteront entre corps gazeux, ou dissous à l'état liquide ou solide.

Dans ces deux derniers cas, il y aura solution de l'une des variétés dans l'autre, de sorte que le système ne formera jamais qu'une seule phase : le fait n'est pas douteux dans le cas du soufre liquide, où la complexité des faits observés ne peut s'interpréter par l'existence d'une seule variété. Il faut admettre que plusieurs sont en présence, et évidemment qu'elles y sont en équilibre, puisqu'on observe toujours les mêmes anomalies à la même température : dilatation, variation de viscosité, coloration, etc...

A l'état de solution aussi, l'équilibre entre deux variétés semble possible. Le soufre nous fournira un exemple difficile

A. — Comme nous l'étudierons plus loin, on doit considérer un équilibre comme établi lorsque les deux réactions inverses ont des vitesses égales. Dans le cas d'un liquide en équilibre avec sa tension de vapeur, il se condense autant de vapeur qu'il se vaporise de liquide dans le même temps. On dit pour cela qu'un équilibre est dynamique et non statique.

28. — SPRING, Bull. Soc. Ch., t. XXXXVI. p. 299, 1886.

29. — COHEN....., Z. Ph. Ch.....

à comprendre sans cette interprétation. GAUBERT (30) a observé que l'évaporation d'une solution de soufre dans le tétrabromure d'acétylène donne, dans certaines conditions, un mélange de cristaux clinorhombiques et orthorhombiques. La proportion de ceux-ci augmente quand la température diminue. L'expérience n'a d'ailleurs pas été interprétée par son auteur qui s'est placé uniquement au point de vue cristallographique. On peut rapprocher de tels faits une série d'observations faites récemment par DIMROTH (31) sur des corps composés. Il a montré expérimentalement, de façon indiscutable, qu'il s'établit en solution un équilibre entre deux isomères susceptibles de se transformer l'un dans l'autre. Cet état d'équilibre est en relation directe avec les solubilités des isomères dans le dissolvant considéré.

De tels systèmes seront évidemment régis par les lois des équilibres homogènes que nous allons exposer à propos de l'allotropie à l'état gazeux. Ils n'ont d'ailleurs pas été étudiés au point de vue théorique.

Il faut reconnaître que, si quelques faits militent en faveur de la notion nouvelle d'allotropie dynamique, on ne doit en aborder l'étude qu'avec une extrême prudence. Dans quelles conditions ces équilibres se produisent-ils, cette propriété est-elle le fait de l'état amorphe seulement, ou l'observe-t-on aussi sur des corps cristallisés? Voilà autant de questions à résoudre, qui ne sont encore qu'effleurées.

Cependant, avant d'essayer de préciser cette théorie sous sa forme simple; avant d'étudier en détails des cas bien nets, on l'a beaucoup élargie. C'est ce qu'ont fait SMITS et ses élèves (33) dans une série de publications intitulées « Sur une nouvelle théorie de l'allotropie ». Ces auteurs admettent d'abord que toute phase homogène d'un corps donné se compose de plusieurs espèces de molécules. Dès lors, évidem-

30. — GAUBERT, Bull. Soc. Minér., t. XXVIII, p. 157, 1905.

31. — DIMROTH, Chem. Soc., t. CCCLXXIII, p. 336, 1910. — T. CCCIC, p. 91, 1913.

33. — SMITS, Z. Ph. Ch., t. LXXVI, p. 421, 1911. — T. LXXVII, p. 377, 1911. — T. LXXXII, p. 657, 1913. — T. LXXXIV, p. 250, 1913.

ment, les constantes physiques, points de fusion, d'ébullition d'un tel corps se rapportent non à une molécule donnée, mais à un état d'équilibre entre plusieurs molécules. A l'appui de cette idée, sont donnés certains faits comme le suivant : si l'on chauffe de l'iodure mercurique rouge au-dessus de son point de transformation, il devient jaune ; si on l'amène à cet état, puis qu'on le refroidisse brusquement, sans toutefois dépasser le point fixe, on observe transitoirement la séparation d'iodure rouge qui se transforme rapidement en la variété jaune. Le point de transformation étant 127° , le phénomène a pu être observé par refroidissement entre 130° et 147° . SMITS admet qu'en déplaçant l'équilibre, il a fait varier les proportions équilibrées des deux variétés, ce qui a libéré l'excès de l'une d'elles.

De même, le phosphore fond à température constante quand on le maintient longtemps à son point de fusion. Si on le porte à 100° , et qu'on le refroidisse brusquement, il se solidifie, d'après SMITS, à température décroissante, comme un mélange binaire. STOCK (34) a d'ailleurs montré, depuis, que cette observation est absolument inexacte.

TAMMANN a récemment fait ressortir les disproportions frappantes entre les conclusions hardies de l'auteur et le peu de faits qu'il apporte. Il s'agit plus d'une théorie que d'une démonstration quelconque. Une polémique s'est d'ailleurs élevée entre SMITS et TAMMANN (35) à ce propos.

34.— STOCK, Ber., t. XXXXVI, p. 3497, 1913.

35.— TAMMANN, Z. Ph. Ch., t. LXXXIII, p. 728, 1913. — T. LXXXIV, p. 753, 1913.

Modes généraux d'observation et d'étude des variétés allotropiques.

Sans insister sur les phénomènes de changements d'état, dont l'étude faite dans les traités de physique ne présente aucun caractère particulier, nous allons chercher à classer les méthodes qui permettent d'observer des variétés allotropiques et de les étudier. Certains auteurs, généralisant les règles que nous venons d'examiner, considèrent qu'à des conditions d'expérience données correspond une seule espèce stable, toutes les autres étant susceptibles de se transformer plus ou moins facilement. L'expérience montre en tous cas comme nous l'avons déjà dit, deux ordres de faits, soit qu'un même corps ayant subi des traitements différents se présente sous deux états différents, soit que, sous l'influence d'une chaleur croissante, il subit à un moment donné une transformation disproportionnée à la cause qui la détermine. L'existence de faux équilibres relie ces deux sortes de phénomènes.

Il convient d'ailleurs, dans une recherche sur des variétés allotropiques, de se montrer extrêmement réservé, l'influence d'une trace de matière étrangère pouvant dans certains cas changer considérablement certaines propriétés. L'existence de points de transformation bien déterminés pourra seule lever les doutes.

Recherche des points de transformation.

Le problème qui se pose donc le plus souvent est de déterminer la zone de stabilité d'une espèce. Plusieurs méthodes ont été employées.

En chauffant l'espèce considérée à des températures variables, on peut espérer la voir se transformer spontanément. Dans ce cas, le problème est facilement résolu : les changements de couleur ou de certaines propriétés optiques, comme la biréfringence, seront suffisants pour permettre une conclusion.

Si la chaleur semble efficace, il se peut qu'à un certain moment le corps qui est en état de faux équilibre sorte de la zone de métastabilité, et entre dans celle des vitesses de transformations positives. On chauffe très lentement et l'on touche de temps en temps avec des cristaux de la seconde espèce. On pourra par tâtonnements trouver de cette façon le point de transformation. Cette méthode a été utilisée par GERNEZ sur le soufre et l'iodure thalleux (36).

Détermination des courbes. — On peut rechercher dans certains cas les variations d'une propriété quelconque : lorsque la transformation se produit, la courbe présente une discontinuité nette. Nous avons vu que toute transformation s'accompagne d'un changement de volume et d'un effet calorifique. Pour observer le premier, on utilisera un dilatomètre précis rempli d'un liquide indifférent; pour le second, un thermomètre suffisamment sensible.

Quand le changement de volume peut être constaté directement, on l'observe par refroidissement lent dans un tube à essai, comme l'ont indiqué BECK et EBBINGHAUS (38).

La courbe d'échauffement pourra être facilement connue par les méthodes d'analyse thermique. RENGADE (39) a conçu un appareil enregistreur donnant rapidement cette courbe d'une façon parfaite.

Les paliers étant parfois mal indiqués, il est commode, pour déceler de faibles dégagements de chaleur d'employer un pyromètre double. Une soudure platine-platine rhodié est reliée à un galvanomètre A. D'autre part un fil de platine rhodié est

36.— GERNEZ, C. R., t. LXXIX, p. 219, 1874. — T. LXXXIII, p. 217, 1876. — T. CXXXVIII, p. 1695, 1904.

38.— BECK et EBBINGHAUS, Ber., t. XXXIX, p. 3870, 1906.

39.— RENGADE, Analyse Thermique, Paris 1912.

soudé à ses deux extrémités à deux fils de platine, fermés sur un second galvanomètre B plus sensible que le premier. Le galvanomètre A donnera la variation de température du corps étudié, B, la différence entre cette valeur et la tempé-



FIGURE 9. --- Pt. rhodié. — Platine.

rature d'un corps ne subissant aucune transformation. La courbe aura théoriquement l'allure de la fig. 10.

LE CHATELIER et SALADIN ont imaginé un dispositif enregistreur de la courbe. Les deux galvanomètres portent des miroirs et le système est tel que l'un des deux miroirs indique

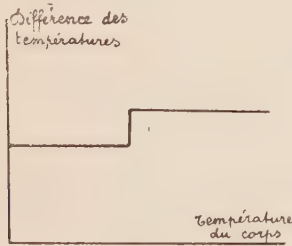


FIGURE 10.

par des déplacements horizontaux, l'autre par des déplacements verticaux, les variations de température. En envoyant sur tous deux un même faisceau lumineux et en combinant les déplacements des deux miroirs, l'image lumineuse décrira une résultante que l'on pourra recevoir sur une plaque photographique. Un enregistreur automatique a été aussi décrit par LE CHATELIER et BRONIEWSKI (40).

L'étude des variations de conductibilité électrique en fonction de la température sera aussi précieuse dans certains cas.

40.— LE CHATELIER et BRONIEWSKI, Rev. Mét., p. 133, 1912.

BENEDICKS (41) a décrit les formes que peuvent avoir les courbes obtenues suivant les phénomènes observés, quelles qu'ils soient d'ailleurs.

Voici les schémas de ces courbes, selon qu'il y a ou non solubilité des deux espèces l'une dans l'autre. On appelle A la variété stable à basse température, B la seconde stable à haute température.

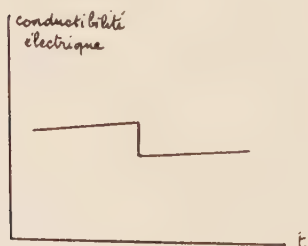


FIGURE 11. — Il n'y a aucune solubilité.

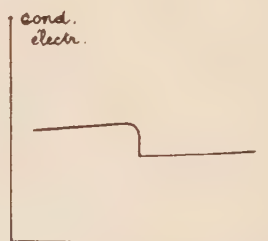


FIGURE 12. — A dissout partiellement B.

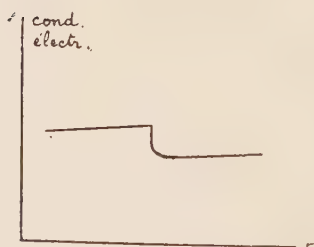


FIGURE 13. — B dissout partiellement A.

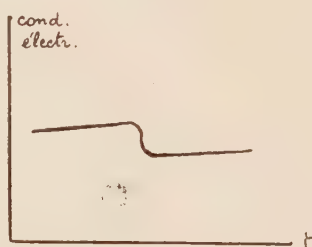


FIGURE 14. — Solubilité réciproque limitée.

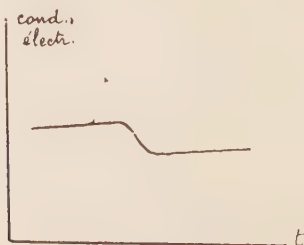


FIGURE 15. — Solubilité réciproque en toutes proportions.

corps vaporisés rendent les manipulations presque impossibles : c'est le cas des métaux et de nombreux métalloïdes. Le manomètre devra être monté avec une substance non attaquable par les vapeurs étudiées : outre le mercure, on pourra utiliser des métaux et des alliages fondus (il faudra en expulser préalablement les gaz dans le vide et les chauffer à l'aide de sels fondus.)

Il peut se trouver que le point de fusion des deux espèces soit inférieur à leur point de transformation (fig. 17). Celui-ci n'est plus observable et ne peut être connu qu'en extrapolant les courbes. Il sera intéressant de déterminer la courbe des tensions du corps fondu pour connaître sa position. On se rappellera alors que la variété stable à une température donnée a la plus faible tension de vapeur, comme le montrent les schémas page 55.

La première figure, de beaucoup la plus générale correspond aux transformations ordinaires réversibles ou énantiotropes ; la seconde s'applique aux nombreux exemples où l'une des formes n'est jamais stable : la transformation ne se fait que dans un seul sens ; elle est monotrope. Dans ce cas, on peut admettre que la forme solide instable correspond à une molécule qui n'est stable qu'à l'état liquide ou gazeux : c'est le cas du phosphore blanc.

Autres méthodes.— Outre l'observation relative des points de fusion qui permet, comme l'indiquent les figures de savoir en présence de quel cas l'on se trouve, on pourra aussi dans ce but déterminer les tensions de vapeur lorsque ce sera possible (phosphore) (42).

La recherche des vitesses de transformation pourra être aussi précieuse, la forme de la courbe étant différente, comme nous l'avons vu, selon que l'on se trouve au-dessus ou au-dessous du point de transformation.

TAMMANN (43) a employé une méthode particulière qui peut être parfois précieuse. En faisant varier la pression à température constante, on provoque un dégagement de chaleur

42. — JOLIBOIS, Thèse de Doctorat ès-sciences, p. 43, Paris, 1910.

43. — TAMMANN, Krist. und Schmelzen. Z. Ph. Ch., t. LXXX, p. 743, 1912.

qui se dissipe rapidement. La pression est alors abaissée de 5 à 15 %. Si l'on a atteint la pression de transformation, celle-ci s'effectue, le volume du corps diminue et l'abaissement de pression est beaucoup plus grand. En répétant l'expérience à différentes températures, on détermine ainsi toute la courbe de transformation, TAMMANN a aussi déterminé directement les courbes pression-température au cours de l'échauffement et du refroidissement.

Solubilités. — L'étude des courbes de solubilité peut aussi être très utile. Au point de transformation, les solubilités sont égales ; c'est là que les courbes se coupent. Ailleurs, la solution du corps instable présente tous les caractères d'une solution sursaturée. La variété stable est toujours la moins soluble. Ce fait est une conséquence de la loi de Henry. Les solubilités sont respectivement proportionnelles aux tensions de vapeur à une même température.

La détermination des conditions de stabilité d'un corps est souvent très importante pour l'étude de certaines espèces minéralogiques et leur reproduction. A côté des méthodes précédentes, il faudra étudier dans ce cas l'influence de la température sur les chaleurs spécifiques des deux espèces, dont la différence détermine, comme nous l'avons vu, la variation de l'effet thermique. Les conséquences de ces observations seront souvent intéressantes pour étudier les variations de l'effet thermique avec la température.

Propriétés différentes des modifications allotropiques.

Il nous reste à considérer les différences de quelques propriétés caractéristiques des modifications d'un même élément. On observera d'une façon générale des variations importantes de toutes les constantes physiques. Au point de vue chimique, les distinctions sont parfois faibles, et dans ce cas le plus souvent inconnues. La toxicité pourra varier comme, par exemple, pour le phosphore blanc très toxique, et le phosphore rouge inoffensif.

L'étude des formes cristallines pourra être faite au microscope directement et parfois sur des surfaces polies. A l'aide de cette dernière méthode, on pourra dans certains cas déceler l'hétérogénéité d'un produit où la présence de cristaux mixtes faisait croire à une variété nouvelle.

Changement de couleur. — GERNEZ (45) a montré que l'iodure mercurique jaune refroidi graduellement jusque-190° pâlit pour devenir finalement blanc. L'iodure rouge s'éclaircit, devient orangé foncé à 28°, orangé clair à 80°, orangé jaune dans l'air liquide. Il ne se produit cependant aucune transformation. Le refroidissement provoque donc des variations de couleur très sensibles. Il pourra dans certains cas être utile d'en tenir compte.

Triboluminescence. — On a cru longtemps que la cristallisation d'une solution d'anhydride arsénieux dans l'acide chlorhydrique donnant naissance à des cristaux stables, la transformation se faisait au moment où le cristal se formait avec un vif dégagement de lumière. D'après GERNEZ (46), ce phénomène est simplement un cas de triboluminescence. Ce sont des chocs entre les cristaux qui produisent des étincelles ; on les reproduit artificiellement, à volonté, même après dix ans.

Force électromotrice entre les variétés. — Les deux variétés allotropiques d'un même corps présentent l'une par rapport à l'autre une force électromotrice de contact que l'on peut mettre en évidence de la façon suivante, lorsque le corps considéré est conducteur de l'électricité. On utilise les deux variétés comme électrodes et, entre elles, on interpose un liquide conducteur. On observera avec un voltmètre sensible une différence de potentiel entre les deux électrodes.

Cette expérience, qui permet de savoir si l'on est en présence de variétés différentes, est surtout utilisable dans le cas des métaux. Elle est alors très précieuse et nous en trouverons plusieurs applications.

45.— GERNEZ, C. R., t. CXXXVI, p. 889, 1903.

46.— GERNEZ, C. R., t. CXL, p. 1134, 1234, 1337, 1905.

Densité. — Les densités des variétés différentes d'un même corps ne sont évidemment pas les mêmes ; nous avons vu, par les conséquences de la loi de Clapeyron, l'importance de leur détermination. Celle-ci n'est pas toujours facile, lorsqu'il s'agit de produits pulvérisés ou d'une compacité inconnue.

LE CHATELIER et WOLOGDINE (46 *bis*) opèrent par compression, ce qui peut, comme nous le verrons, provoquer des changements de structure. BILLY (46 *ter*) a récemment indiqué une méthode qui peut être précieuse dans certains cas ; on place le corps étudié dans une atmosphère d'acide carbonique, que l'on absorbe ultérieurement par la potasse.

Les gaz inclus peuvent encore ne pas être éliminés. L'impossibilité de chauffer et de comprimer trop fort rend très délicate la détermination de la densité des variétés allotropiques.

46 *bis*. — LE CHATELIER et WOLOGDINE, C. R., t. CXXXXVI, p. 49, 1908.

46 *ter*. — BILLY, C. R., t. CLVI, p. 1065, 1913.

Etude des cas particuliers.

HYDROGÈNE.

GRAHAM (47) avait admis la formation d'un polymère solide de l'hydrogène, l'hydrogenium, pour expliquer la condensation de ce gaz par le palladium et quelques autres métaux. Il se forme plus probablement des hydrures définis, dont certains ont pu être bien étudiés. Des expériences récentes faites par divers savants (48-49) ont montré que, dans le cas du palladium, il y a d'abord adsorption, c'est-à-dire fixation superficielle sans combinaison, puis diffusion lente à travers toute la masse. Le phénomène n'ayant lieu qu'avec un palladium spécial, dit « actif », l'action primitive peut être comparée à la fixation d'un gaz par un corps poreux.

WAHL (50) a réalisé récemment une série d'expériences fort délicates, au laboratoire du Professeur DEWAR, pour étudier le système cristallin de quelques gaz solidifiés. Il a ainsi reconnu que l'hydrogène se solidifie par évaporation rapide de l'hydrogène liquide en aiguilles cubiques, dont la vitesse de cristallisation est très grande. Il n'a pas observé de dimorphisme.

ARGON.

L'étude cristallographique de l'argon solidifié au moyen d'air liquide a montré à WAHL (51) que ses cristaux sont cubiques. On n'observe pas de forme dimorphe.

47.— GRAHAM, Philos. Trans., 1866.

48.— HOITSEMA, Z. Ph., Ch., t. XVII, p. 1, 1895.

49.— HOLT, EDGAR et FIRTH, Z., Ph. Ch., t. LXXXII, p. 513, 1913.

50.— WAHL, Z. Ph. Ch., t. LXXXIV, p. 112, 1913.

51.— WAHL, Z. Ph. Ch., t. LXXXIV, p. 101, 1913.

HALOGÈNES.

D'après WAHL (52), qui étudia les caractères optiques des cristaux de chlore et de brome à basse température, tous deux seraient orthorhombiques. Ni pour l'un, ni pour l'autre, il n'a pu observer de point de transformation, entre le point de fusion et la température d'ébullition de l'air liquide. Il n'y a donc pas de modification allotropique.

Quant à l'iode, FEDOROW (53) en a décrit deux formes cristallines : la forme ordinaire orthorhombique et une autre qui serait monoclinique pseudohexagonale. De même, KURBATOW (54) obtint, par l'évaporation de solutions d'iode, deux sortes de cristaux suivant les cas. Les uns étaient constitués par des dendrites assemblées en amas compacts sur les parois du vase, les autres par des tablettes orthorhombiques. La nature du dissolvant n'influençant pas la formation d'une espèce ou de l'autre, l'auteur a étudié les courbes de refroidissement entre 0° et 100°. Il n'observa pas de point d'arrêt. Pour déterminer alors la limite d'existence des deux formes, il condensa des vapeurs d'iode sur des surfaces portées à différentes températures. Il admit un point de transformation à $46^{\circ}5 \pm 0^{\circ}5$, au-dessus duquel les tablettes orthorhombiques se forment seules. Les dendrites ont été identifiées par lui avec les cristaux monocliniques de FEDOROW.

Selon WAHL, qui reprit cette étude, la forme orthorhombique serait seule stable, même à basse température. Les dendrites doivent être regardées comme une forme monotrope, donnant par voie irréversible les cristaux stables orthorhombiques. Par refroidissement de ceux-ci jusque — 190°, il n'a pu en effet obtenir leur transformation.

OXYGÈNE.

WAHL (55) observa avec l'oxygène des faits très intéressants. L'oxygène liquide rapidement refroidi par de l'hydro-

52.— WAHL, Z. Ph. Ch., t. LXXXIV, p. 746, 1913.

53.— FEDOROW, Bull. Ac. Sc., St-Petersb., t. XII, p. 287, 1905.

54.— KURBATOW, Z., An. Ch., t. LVI, p. 230, 1907.

55.— WAHL, Z. Ph. Ch., t. LXXXIV, p. 112, 1913.

gène liquide durcit, avant que la cristallisation commence. Il se produit une masse vitreuse, qui est probablement un liquide surfondu : on sait en effet que dans ce cas le refroidissement accroît la viscosité de façon progressive, jusqu'à solidification en une masse amorphe. L'oxygène étant ainsi surfondu, on observe la formation dans la masse épaissie de très petits cristaux, qui croissent très lentement. Ces cristaux et le liquide qui les entoure sont obscurs entre nicols croisés, c'est-à-dire isotropes.

Lorsque, continuant à les refroidir, on atteint la température d'ébullition de l'hydrogène liquide, toute la masse se transforme en un aggrégat de cristaux fortement biréfringents : il y a donc deux espèces cristallines d'oxygène. Si le refroidissement est suffisamment lent, on peut observer une transformation nette de la première en la seconde.

Les premiers cristaux étant isotropes, l'auteur conclut de ses essais qu'ils sont constitués par des lames hexagonales normales à l'axe. La forme cristalline des cristaux biréfringents n'est pas connue.

Le point de fusion de l'oxygène étant, d'après DEWAR et KAMERLINGH OMNÈS, compris entre -219° et $-218^{\circ}4$, le point de transformation dont la position exacte n'est pas certaine, est probablement -227° . La chaleur de transformation doit être assez considérable, car ESTREICHER (56), étudiant la courbe d'échauffement de l'oxygène refroidi, a observé un arrêt remarquable dans la montée de son thermomètre à hélium. Selon WAHL, il est probable qu'il y a concordance entre ce point d'arrêt et le point de transformation des deux variétés allotropiques d'oxygène. ESTREICHER (57) a depuis lors admis cette conclusion.

SOUFRE.

De tous les corps connus, le soufre est celui qui présente le plus grand nombre d'espèces, tant à l'état solide qu'à l'état liquide et gazeux. Une telle complexité doit évidemment ren-

56.— ESTREICHER, Bull. Intern. Ac. Sc., Cracovie, p. 836, 1913.

57.— ESTREICHER, Z. Ph. Ch., t. LXXXV, p. 432, 1913.

dre plus délicates les déterminations, et, en fait, de nombreux points restent douteux.

Tout d'abord, à l'état solide, le soufre peut se présenter sous de nombreux états, aux caractères plus ou moins différents ; on le connaît, cristallisé ou amorphe, sous des formes très diverses. Il en est de même du soufre liquide, dont la viscosité et la coloration varient très irrégulièrement avec la température. A l'état gazeux, comme nous l'étudierons, les molécules d'abord polyatomiques se dissocient par élévation de température.

Nous étudierons d'abord les variétés cristallisées, puis nous examinerons les travaux entrepris pour rendre compte des propriétés du soufre amorphe.

Variétés cristallisées.

Le soufre peut présenter de nombreuses formes cristallines, dont deux seulement présentent une zone de stabilité définie. On n'est pas rigoureusement fixé sur leurs relations, quoique de nombreux faits aient été apportés à ce sujet. Huit modifications ont été décrites :

1° Le soufre orthorhombique, appelé « octaédrique » ;

2° Le soufre clinorhombique, appelé « prismatique » ;

3° Le soufre nacré (clinorhombique) ;

4° Le soufre d'ENGEL (rhomboédrique) ;

5° Le soufre de MUTHMANN (clinorhombique) ;

6° Les soufres radiés instables

7°

de BRAUNS $\left\{ \begin{array}{l} \text{orthorhombique peu réfringent ;} \\ \text{triclinique ;} \end{array} \right.$

8° Le soufre triclinique de LEHMANN (?)

Les cinq premières modifications ont seules été étudiées sur de gros cristaux, les autres seulement sur des cristaux microscopiques. Les densités et les indices de réfraction n'ont le plus souvent pas été déterminés : seuls quelques caractères permettent de distinguer les diverses modifica-

tions : la biréfringence, la valeur relative des axes optiques, le polychroïsme.

Relations entre les modifications orthorhombique et clinorhombique. — Les deux formes les plus connues sont les deux premières ; celle que l'on appelle octaédrique est celle des cristaux de soufre natif ; l'autre a été observée pour la première fois par MITSCHERLICH (58), qui obtint des aiguilles prismatiques, par cristallisation de soufre fondu. Ces deux modifications sont seules stables, et toutes les autres se transforment plus ou moins rapidement en l'une d'elles, celle qui est précisément stable à la température considérée. Entre le soufre octaédrique et le soufre prismatique seulement, on connaît un point de transformation réversible très net.

L'étude des relations entre ces deux modifications a suscité des travaux nombreux et du plus grand intérêt. Nous avons eu l'occasion de rapporter les observations de FRANKENHEIM à ce sujet. C'est à GERNEZ (59) que l'on doit les premiers résultats nets et définitifs. Il constata que l'on peut chauffer longtemps du soufre orthorhombique un peu au-dessous de son poids de fusion, sans le transformer ; cependant le contact d'un cristal clinorhombique l'amène instantanément à cette forme. Comparant ce phénomène à la cristallisation des liquides en surfusion, il appela « surchauffe cristalline » l'état du soufre orthorhombique, amené ainsi en équilibre instable. Inversement, en refroidissant du soufre clinorhombique, stable seulement à haute température, on peut l'amener et le maintenir à basse température. Selon l'expression de MALLARD (60), il est alors en état de « surfusion cristalline ». Le contact d'un cristal orthorhombique produit instantanément sa transformation. GERNEZ a montré qu'il y a une température de transformation, 97°6, où les deux formes sont en équilibre l'une en présence de l'autre.

58. — MITSCHERLICH, *Ann. Ch. Phys.*, (2), t. XXIV, p. 264, 1823.

59. — GERNEZ, *C. R.*, t. LXXXVIII, p. 810, 1884.

60. — MALLARD, *Bull. Soc. Minér.*, t. V, p. 229, 1882.

Au-dessous de ce point fixe, les cristaux orthorhombiques sont seuls stables, au-dessus les cristaux clinorhombiques.

Conditions d'obtention des deux variétés. — 1° *A partir du soufre dissous.* — De cette observation on peut déduire exactement dans quelles conditions l'une ou l'autre variété pourra être obtenue, à partir, soit de solutions de soufre, soit de soufre fondu. Si tout d'abord on évapore une solution de soufre dans un dissolvant tel que la distillation se fasse en dessous du point de transformation, ce sera la modification orthorhombique que l'on obtiendra ; c'est le cas du sulfure de carbone (Eb. de la solution saturée : 55°). Inversement si la solution bout au-dessus de 97°6, essence de térébenthine, dibromure d'acétylène, ce sont des cristaux prismatiques que l'on obtient.

De nombreux observateurs ont d'autre part obtenu l'une ou l'autre variété par cristallisation de solutions sursaturées : on sait que celles-ci sont en état de faux équilibre, et qu'elles tendent, sous des influences très faibles, à cristalliser. OSTWALD a montré d'une façon générale qu'un corps qui quitte ainsi spontanément un faux équilibre, ne donne pas directement la forme stable, mais bien la forme la moins stable dans les conditions données. Celle-ci se transforme évidemment par la suite, comme l'exige sa nature instable. Ce principe trouve ici une application nette.

C'est, en effet, la variété clinorhombique que ROYER (61) obtint par refroidissement rapide d'une solution chaude de soufre dans l'essence de térébenthine : cependant, le phénomène ne se produit que jusqu'à une limite inférieure qui est 25°-15°. Il est d'autre part évident que si, dans les mêmes conditions, au lieu de laisser le liquide cristalliser seul, on amorce sa cristallisation avec un germe orthorhombique, c'est cette forme qui se développera ; c'est ce qu'a observé GERNEZ (62).

Le refroidissement très lent qui ne permet pas à la sursaturation de s'établir, doit conduire à la forme stable. ROYER,

61. — ROYER, C. R., t. XXXXVIII, p. 845, 1859.

62. — GERNEZ, C. R., t. LXXIX, p. 219, 1874.

en effet, n'a obtenu que des octaèdres par cristallisation d'une solution ainsi traitée de soufre dans l'essence de térébenthine.

Certains auteurs ont pu obtenir plusieurs formes dans une même solution.

PASTEUR (63) a observé, dans une solution benzénique refroidie lentement, le dépôt simultané d'octaèdres et de quelques prismes d'ailleurs vite transformés ; de même DEVILLE (64), dans une solution benzénique, a trouvé des prismes jusqu'à la limite inférieure de 22°, qui concorde avec l'observation de ROYER.

DEBRAY (65) a aussi obtenu les deux formes et même des traces de soufre insoluble dans une solution sulfocarbonique. Il est possible que, dans ces expériences, les conditions de concentration aient changé, mais cette interprétation est insuffisante si vraiment les deux formes se sont déposées en même temps. C'est ce qui paraît se réaliser. GAUBERT (30), en effet, a étudié la cristallisation d'une solution de soufre dans le tétrabromure d'acétylène. Il a obtenu du soufre octaédrique, prismatique et même nacré dont les proportions variaient avec la température : à mesure que celle-ci s'abaissait, la quantité de soufre orthorhombique augmentait, et, vers 16°, les deux autres étaient très difficiles à mettre en évidence. Il est possible qu'il y ait là un exemple de ce que l'on a appelé « allotropie dynamique ». Dans cette hypothèse, les molécules correspondant à chaque espèce préexisteraient toutes dans la solution, constituant un équilibre chimique homogène défini pour chaque température. Cette idée, qui rendrait bien compte des faits, serait des plus importantes à démontrer avec certitude : elle montrerait, entre autres, que le soufre octaédrique et le soufre prismatique sont chimiquement différents à l'état de solution, c'est-à-dire que leurs molécules sont différentes.

2° *A partir de soufre fondu.*— Si on laisse refroidir du soufre fondu, celui-ci cristallise au point de fusion en cristaux

63.— PASTEUR, C. R., t. XXVI, p. 48, 1848.

64.— Ch. DEVILLE, Ann. Ch. Phys. (3), t. XXXVII, p. 94. 1856.

65.— DEBRAY, C. R., t. XXXVI, p. 576, 1858.

clinoïrhombiques stables à cette température ; par refroidissement non ménagé, ceux-ci passent le point de transformation. On peut les amener sans subir de changement ainsi sous forme d'aiguilles prismatiques à la température ordinaire. Ils y sont instables et se modifient spontanément en quelques jours ; leur transformation peut être accélérée si on les met en contact avec un germe orthorhombique, soit encore par élévation de température qui augmente la vitesse de transformation, ou par l'action des rayons chimiques du spectre (Brame (66)). Dans cette transformation, les aiguilles perdent leur transparence, et elles sont alors formées par une infinité d'octaèdres microscopiques.

La cristallisation spontanée du soufre en surfusion refroidi rapidement donne du soufre clinoïrhombique, toujours conformément au principe d'Ostwald, mais seulement jusqu'à 60° (Gernez) (67). Le refroidissement lent, qui ne permet pas à la surfusion de s'établir, donne, comme l'a observé Schützenberger (68), des cristaux orthorhombiques, dès 90°.

La cristallisation de la forme instable, à partir d'états en faux équilibre, semble ne se produire, d'après ce que nous venons d'observer, que jusqu'à une température inférieure limite : on obtient des cristaux prismatiques dans une solution sursaturée seulement jusqu'à 22° ; dans du soufre en surfusion, jusqu'à 60°.

On voit donc que les deux variétés de soufre orthorhombique et clinoïrhombique peuvent être obtenues indifféremment à partir de soufre dissous ou fondu.

Vitesse de transformation du soufre clinoïrhombique. — Gernez (69) a étudié la vitesse de transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique, en-dessous du point fixe. Nous avons déjà analysé son travail. Il constata que cette vitesse varie avec la température, passe par un

66.— Brame, L'institut, 305, 1853.

67.— Gernez, C. R., t. LXXXIII, p. 217, 1876.

68.— Schützenberger, C. R., t. LXVI, p. 746, 1868.

69.— Gernez, C. R., t. C, p. 1343, 1382, 1885.

maximum, et tend à devenir pratiquement nulle à -23° . Voici quelques-uns des points observés (Fig. 7) :

Températures . . .	-23°	-10°	0°	$29^{\circ}8$	44°	71°	91°	$94^{\circ}6$
Durée pour $10^m/m.$	500^m	347^m	130^m	23^m20^s	12^m5^s	18^m11^s	137^m	570^m

Antérieurement, RUYS (70) avait observé que douze jours avaient été nécessaires pour transformer du soufre clinorhombique, les températures ayant varié de -11° à -33° . REICHER (71) a constaté des faits du même ordre.

En réalité, d'après GERNEZ (72), si l'on répète l'expérience plusieurs fois sur un même échantillon, on obtient successivement à une même température des valeurs différentes pour la vitesse de transformation. Ce fait doit être attribué aux nombreux états que le soufre peut prendre et à l'inertie de ses transformations. Le point de transformation lui-même varie avec les conditions de préparation du soufre. Nous verrons que celui-ci peut, dans certains cas, renfermer du soufre insoluble ; dans ce cas, d'après DUHEM (73), son point de transformation croît avec la concentration en soufre insoluble, et dépend en outre de nombreuses influences physiques.

Influence de la pression sur le point de transformation. — Comme permet de le prévoir la formule de Clapeyron-Clausius, le point de transformation varie aussi avec la pression. REICHER (71) a montré expérimentalement, dans un petit intervalle, que ce point se déplace environ de $0^{\circ}05$ pour une atmosphère. TAMMANN (74) a fait de nombreuses observations dans des limites beaucoup plus étendues, et, d'après ses expériences, les températures suivantes seraient nécessaires pour la transformation :

Pressions . . .	1	123	391	638	873	1108	1350 atmos.
Températures.	94.6	100.11	110.11	120.01	129.91	140.1	150.1

70.— RUYS, Rec. Tr. Chim., Pays-Bas, t. III, p. 1, 1884.

71.— REICHER, Rec. Tr. Chim., Pays-Bas, t. II, p. 246, 1884.

72.— GERNEZ, C. R., t. LXXXVII, p. 1366, 1433, 1883.

73.— DUHEM, Z. Ph. Ch., t. XXIII, p. 254, 1897.

74.— TAMMANN, Krist. und Schmelzen, p. 269, 1903.

TAMMANN, en outre, a établi les courbes de fusion des deux variétés, sous des pressions croissantes, et il a observé que ces deux courbes se coupent à une température de $153^{\circ}5$ et une pression de 1.440 kgr. C'est donc là un triple point, où les trois formes : orthorhombique, clinorhombique et liquide, sont en équilibre. A des pressions supérieures, le soufre orthorhombique est seul stable à l'état solide : on peut le fondre normalement sans qu'il se transforme en soufre clinorhombique.

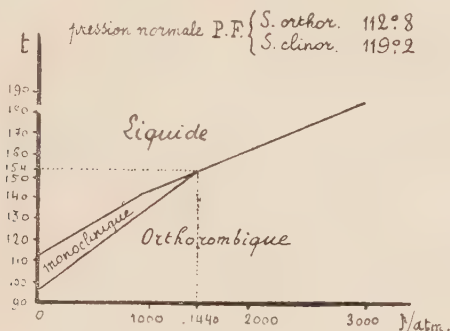


FIGURE 18. — Courbe de transformation du soufre d'après TAMMANN.

Le même fait peut, d'ailleurs, être observé à la pression ordinaire, mais seulement à la suite d'un artifice. Il faut, en effet, prendre certaines précautions pour passer le point de transformation qui n'existe plus au-dessus de 1.440 atmosphères.

Antérieurement aux expériences de TAMMANN, ROOZEBOOM (75) avait prévu l'existence de ce triple point et il en avait calculé la place à $\pm 135^{\circ}$ et ± 400 atmosphères. BRONSTEDT (76) et NERNST (77) ont publié un diagramme d'équilibre des deux variétés de soufre.

Il est donc démontré expérimentalement que la température de transformation croît avec la pression : on sait que c'est toujours ce qui se produit lorsque la transformation par

75.— ROOZEBOOM, Rec. Tr. Chim., Pays-Bas, t. VI, p. 313, 1887.

76.— BRONSTEDT, Z. Ph. Ch., t. LV, p. 375, 1906.

77.— NERNST, Z. Ph. Ch., t. LXXXIII, p. 546, 1913.

élévation de température se fait avec augmentation de volume. La densité du soufre orthorhombique est, en effet, 2,07 ; celle du soufre clinorhombique, 1,96. De plus, la formation de soufre clinorhombique absorbe de la chaleur, ce qui montre que, conformément à la loi générale, cette modification, stable à plus haute température, possède une énergie interne plus grande. D'après REICHER, la chaleur latente de transformation est de 2,52 par gramme ; d'après BRONSTEDT, 2,40 : les expériences de TAMMANN conduisent à admettre, pour le rapport $\frac{dp}{dt} = \frac{26.5}{1.0333}$ atmosphères par degré.

Dans un même intervalle de température, 0°-33°, la chaleur spécifique du soufre monoclinique instable est supérieure (0,1774) à celle du soufre orthorhombique (0,1719). Il en est de même pour le soufre amorphe insoluble (0,1902).

Des expériences de TAMMANN, on peut rapprocher celles de SPRING (78) qui a montré que, sous de fortes pressions, les corps possédant plusieurs états allotropiques prennent celui qui correspond au maximum de densité. Sous 5.000 atmosphères, le soufre prismatique se transforme en soufre octaédrique.

Solubilités relatives des deux variétés. — Les idées générales que nous avons exposées sur la solubilité plus ou moins grande des modifications instables et stables trouvent, avec le soufre, une confirmation très nette. MEYER (79) a montré qu'au-dessous de 95°6 les cristaux clinorhombiques sont plus solubles que les cristaux orthorhombiques. Le rapport des quantités dissoutes est d'ailleurs constant pour une même température et est indépendant du dissolvant étudié. Les courbes de solubilité déterminées se coupent par extrapolation au point de transformation montrant que partout ailleurs la forme instable est la plus soluble.

78.— SPRING, Ann. Ch. Phys. (5), t. XXII, p. 170, 1881.

79.— MEYER, Z. An. Ch., t. XXXIII, p. 140, 1902.

Variétés de soufre instables. — On peut prévoir, étant donné la variété des formes que peut prendre le soufre à l'état liquide, que la trempe de soufre fondu à des températures différentes fournira des formes solides différentes. C'est bien ce que l'expérience vérifie, et c'est là la raison des nombreuses modifications observées. On peut prévoir en outre, puisqu'elles résultent de phénomènes de trempe, qu'elles sont instables. Effectivement, toutes les variétés que nous allons étudier se transforment plus ou moins facilement en l'une ou l'autre des espèces orthorhombique et clinorhombique qui, seules, ont une zone de stabilité.

Soufre nacré. — Le soufre nacré a été découvert par PAYEN (80). Sa préparation a été étudiée par GERNEZ (81). Plusieurs procédés lui ont permis de l'obtenir : en refroidissant un point d'une solution, sursaturée à chaud dans un dissolvant organique, tel que le benzène, le toluène, le sulfure de carbone, ou par frottement ou semis sur du soufre en surfusion à 100°. Il s'agit bien, d'après lui, d'une variété particulière, contrairement à l'opinion de MAQUENNE (82), car la vitesse de cristallisation à partir du soufre surfondu est différente de celle que l'on observe pour les deux modifications classiques, en fait intermédiaire entre elles. De plus, le soufre nacré se transforme au contact des octaèdres, d'après GERNEZ, en se dévitrifiant. MUTHMANN et BRUNHS (83) ont obtenu des cristaux assez gros pour être étudiés au point de vue cristallographique, en évaporant une solution de soufre dans du sulfure d'ammonium alcoolique. Ils les ont considérés comme clinorhombiques. SABATIER (84) et MAQUENNE ont obtenu du soufre nacré par la décomposition du persulfure d'hydrogène au contact de l'éther.

Les cristaux de soufre nacré peuvent être conservés long-

80.— PAYEN, C. R., t. XXXIV, p. 456, 508, 1852.

81.— GERNEZ, C. R., t. LXXXXVII, p. 1477, 1883. — T. LXXXXVIII, p. 144, 1884. — T. C, p. 1584, 1885.

82.— MAQUENNE, C. R., t. C, p. 1499, 1885.

83.— MUTHMANN et BRUNHS, Z. Kryst. t. XVII, p. 336, 1890.

84.— SABATIER, C. R., C, p. 1346, 1885.

temps à la température ordinaire sans se transformer; GERNEZ a pu en garder plusieurs semaines dans le toluène; SALOMON (85) a conservé des cristaux pendant plusieurs mois. Leur instabilité devient sensible par élévation de température. D'après BRUNNS, ils se transforment en soufre prismatique dès la température de 75° . La transformation du soufre nacré en soufre orthorhombique se ferait sans altération sensible de la forme et de la transparence, d'après MUTHMANN et d'après GAUBERT, ce qui est contraire aux observations de GERNEZ. Cette discordance dans les faits observés par différents auteurs est absolument frappante. Elle nous conduit naturellement à admettre que les propriétés du soufre nacré sont variables avec les conditions de sa préparation.

Soufre rhomboédrique d'Engel (86).— Cette modification se produit de la façon suivante: on mêle, à volumes égaux, une solution saturée d'acide chlorhydrique à 25 ou 30 degrés et une solution saturée d'hyposulfite de soude; on filtre. La solution colorée en jaune est agitée avec du chloroforme. Celui-ci se colore à son tour, et, par évaporation de cette solution chloroformique, on obtient des rhomboèdres de soufre. Ils se transforment spontanément à froid en soufre orthorhombique.

Autres formes. — Le soufre monoclinique de MUTHMANN se produit par cristallisation d'une solution de soufre dans le sulfure d'ammonium alcoolique, au-dessous de 14° . Il se transforme spontanément en soufre orthorhombique, en conservant sa forme et sa transparence.

BRAUNS (87) a observé la cristallisation sur des lamelles de verre de soufre liquide porté à des températures différentes et refroidi brusquement. Il obtint des cristallites radiés, dont il a pu étudier au microscope la forme et les caractères optiques.

85.— SALOMON, Z, Kryst, t. XXX, p. 605. 1899.

86.— ENGEL, C. R., t. CXII, 866, 1891.

87.— BRAUNS, Centr. (5), t. VIII, p. 541, 1900.

1° Soufre porté un peu au-dessus de 120° ; sphérocristaux à éclat nacré, clinorhombiques, assimilés par l'auteur au soufre nacré (il donne du soufre prismatique à 75°).

2° Soufre porté à 160° : sphérocristaux fibreux transparents orthorhombiques, bleuâtres par réflexion, assez stables. Il s'en forme transitoirement lorsque du soufre mou se transforme en soufre cristallisé.

3° Le soufre chauffé jusqu'à coloration brune, refroidi brusquement, donne un mélange de cristaux clinorhombiques et des précédents. Ils sont très instables.

Les cristaux microscopiques observés par BRAUNS sont constitués probablement par des mélanges de soufre soluble et de soufre insoluble. Nous allons en effet retrouver leurs conditions de formation plus loin, dans l'étude du soufre dit « amorphe ». BRAUNS n'a étudié que leurs caractères cristallographiques.

Le soufre triclinique de LEHMANN (88) a été assimilé par BRAUNS au précédent. D'après GAUBERT, c'est peut-être cependant un état particulier. Il ne présente d'ailleurs pas un intérêt spécial.

FRIEDEL (89) a observé par la condensation des vapeurs de soufre des cristaux monocliniques instables, qui n'ont pas été étudiés.

Soufre amorphe et soufre liquide.

Lorsque l'on chauffe du soufre au-dessus de son point de fusion — 115° — où il constitue un liquide jaune-clair assez fluide, on le voit s'épaissir à partir de 170° , pour être absolument pâteux à 220° . La fluidité revient ensuite, et à 448° , l'ébullition commence. De nombreux auteurs ont cherché à se rendre compte de la cause de ces variations lentes et continues de propriétés.

Le refroidissement brusque du soufre liquide ou de sa vapeur donne du soufre amorphe solide. Celui-ci se distingue

88.— LEHMANN, Z. Kryst, t. I, p. 482, 1877.

89.— FRIEDEL, Bull. Soc. Ch., t. XXXII, p. 114, 1879.

nettement en deux sortes, suivant qu'il est ou non soluble dans le sulfure de carbone. On suppose que la trempe saisit le produit dans un état voisin de celui où il se trouve à la température considérée ; ce procédé peut être utile pour faire des comparaisons entre les états des corps à des températures différentes. D'autres part, la connaissance des courbes d'échauffement, de dilatation, de viscosité peut permettre de déterminer des points de transformation. C'est à ces deux séries de méthodes que l'on a eu recours pour connaître l'histoire du soufre liquide.

Les courbes d'échauffement et de refroidissement du soufre fondu ont permis à Ch. DEVILLE (90) d'observer des points anguleux à 140° , 170° et 230° . Le coefficient de dilatation varie de même d'une façon anormale avec la température : il croît d'abord régulièrement jusque 130° , puis décroît à partir de cette température pour atteindre un minimum vers $160-170^{\circ}$. Il remonte ensuite. (DESPRETZ (91), MOITESSIER (92), PISATI (93). D'autre part, GERNEZ a observé que la température de solidification du soufre fondu varie selon qu'il a été plus ou moins chauffé, entre $112^{\circ}2$ et $117^{\circ}4$. Il existe donc certainement des modifications allotropiques à l'état liquide ; elles sont encore peu définies.

Si l'on trempe du soufre fondu et porté à des températures différentes, les solides obtenus ont des caractères très dissemblables. Entre 120° et 140° , on obtient d'après BERTHELOT (94) un solide jaune friable, soluble dans le sulfure de carbone ; le soufre porté à 163° donne par trempe une masse cassante renfermant des traces de soufre insoluble.

Le soufre mou ou élastique, obtenu par trempe du soufre liquide devenu pâteux au-dessus de 170° , est connu depuis fort longtemps. CLÉMENT et DESORME ont attiré l'attention sur l'anomalie que présente le soufre chauffé. DUMAS observa que pour obtenir le soufre pâteux il faut le porter à une tem-

90.— Ch. DEVILLE, C. R., t. XXVI, p. 417, 1848.

91.— DESPRETZ, C. R., t. VII, p. 590, 1838.

92.— MOITESSIER, Mém. Ac. Sc. Montp., t. 6, 1864.

93.— PISATI, Gaz. Chim. Ber., t. VII, p. 361, 1874.

94.— BERTHELOT, Ann. Ch. Phys. (3), t. II, p. 476, 1857.

pérature déterminée. Il est instable et cristallise spontanément après quelques heures. REGNAULT observa qu'en revenant ainsi à l'état normal, il dégage de la chaleur.

Les proportions de soufre insoluble croissent avec la température où le soufre liquide a été porté : à 170° on en trouve 25 %, à 230° 30 %. Il semble que cette proportion est constante à partir d'un certain moment : elle est en effet de 29 % à 185° et 29 % à 205°. D'après KÜSTER (95) le soufre fondu à 448° ne donne, par trempe, pas plus de 34,2 % de soufre insoluble. Ces résultats sont forts intéressants, mais il faut de plus remarquer qu'une plus grande vitesse de trempe augmente la proportion de soufre insoluble, en empêchant sa transformation en soufre soluble, stable à basse température : en voici la preuve :

Trempe dans l'eau, en masse, 30 % soufre insoluble.

— — — , en filet mince, 61 % soufre insoluble.

— — l'éther, en filet mince, 71 % soufre insoluble.

On peut conclure de là que le soufre insoluble est instable à froid ; il s'y transforme en effet spontanément : s'il est en présence d'hydrogène sulfuré, sa transformation est rapidement complète. Il est vraisemblable que celle-ci se fait d'autant plus vite que la température est plus élevée : à 100°, d'après Ch. DEVILLE (96) elle demande peu de temps. SMITH et HOLMES (97) ont observé qu'un échantillon à 2,8 % d'insoluble, n'en renfermait plus que 0,57 % après 10 heures à 70°, et plus du tout après le même temps à 100°.

La stabilité du soufre insoluble à haute température est encore démontrée par ce fait que le soufre dissout dans le sulfure de carbone, devient insoluble sous l'action des rayons solaires, en absorbent les raies G, H et les radiations violettes : on sait en effet que les actions photochimiques sont comparables par leur effet à celles d'une élévation de température

95. — KÜSTER, Z. Ph. Ch., t. XXIX, p. 337, 1899.

96. — Ch. DEVILLE, Ann. Ch. Phys. (3), t. XXXVII, p. 94, 1856.

97. — SMITH et HOLMES, Z. Ph. Ch., t. XXXII, 469, 1903.

(98). Le passage du soufre soluble au soufre insoluble absorbe 2^c,7 par gramme.

Le soufre mou obtenu par trempe du soufre brun au-dessus de 170° renferme les deux sortes de soufre : c'est sur lui que SAINTE CLAIRE DEVILLE (94) a observé pour la première fois la forme insoluble. D'après BERTHELOT, la proportion de soufre insoluble contenu dans le soufre mou diminue avec le temps pour se fixer à une proportion qui semble invariable. C'est ainsi qu'un soufre mou renfermant 85 % d'insoluble, en renfermait 47 % après un jour et 39 % après 2 jours. Cette proportion est désormais restée constante.

En même temps que s'opérait ce changement, l'élasticité disparaissait.

Tous ces faits semblent rentrer dans les lois générales des transformations polymorphiques : il y aurait d'après BERTHELOT (100) un point fixe vers 170°, indiqué d'ailleurs par le commencement de la viscosité et un maximum de coefficient de dilatation. Certaines observations restent cependant inexplicables : le soufre insoluble est stable en effet sous une couche d'acide nitrique fumant, ou d'une dissolution d'acide sulfureux ; et de plus, l'acide sulfureux gazeux, liquide ou solide transforme dès la température de fusion, vers 110-115°, le soufre soluble en insoluble. La modification se fait à l'extérieur des grains de soufre, c'est-à-dire seulement aux points de contact (BERTHELOT). On peut rapprocher de ce fait l'action catalytique de l'iode qui dès 155° donne 13 % de soufre insoluble. Il semble donc bien que la formation de celui-ci puisse se faire bien au-dessous de 170°.

De récentes études ont été faites pour élucider ces questions. Afin d'expliquer la teneur limite de 30 % en la variété insoluble observée par BERTHELOT, en trempant du soufre

98. — LALLEMAND, C., R., t. LXX, p. 182, 1870.

BERTHELOT, Ann. Ch. Phys. (4), t. XXVI, p. 462, 1872.

RANKIN, Chemistry, t. II, p. 1, 1907.

GUNTZ et MINGUIN, C. R., t. CLII, p. 372, 1911.

100. — BERTHELOT, Ann. Ch. Phys. (4), t. I, p. 392, 1864.

chauffé au-dessus de 220° , SCHAUM (101) a conclu que le soufre soluble (S_{λ}) et le soufre insoluble (S_{μ}) sont chimiquement différents et qu'il peuvent former un équilibre chimique (A). Nous avons déjà vu que la proportion de soufre insoluble décroît par refroidissement lent, sa disparition complète demandant cependant un temps considérable, d'après KUSTER et SCHAUM. On pourrait dès lors admettre l'équation :



SMITH et HOLMÈS ont alors constaté expérimentalement que le point de solidification du soufre liquide, variable d'après GERNEZ avec les températures où celui-ci a été porté, varie en fait proportionnellement à la quantité de soufre insoluble formé. Les données cryoscopiques leur ont même permis de fixer le poids moléculaire du soufre insoluble : S 7,75. SMITH et ses élèves (102), partant du point de vue de SCHAUM ont alors repris complètement l'étude du soufre amorphe. Les mesures de viscosité et de dilatation indiquent un point fixe à 160° , et d'après eux, le soufre peut exister en deux états liquides, partiellement miscibles.

La règle des phases prévoit qu'un corps unique ne peut être en équilibre sous trois phases qu'à une seule température : ce serait ici 160° . Au-dessus, on aurait le système vapeur-solution S_{λ} dans S_{μ} , au-dessous le système vapeur-solution S_{μ} dans S_{λ} . La séparation de la nouvelle phase se ferait au point fixe.

(A) Il faut remarquer que cette théorie repose sur un principe au moins contestable, que les mesures faites sur les solides trempés peuvent être absolument rapportées au liquide primitif. L'existence de la limite s'étendant sur environ 250° , entre 200° et 448° , ne vient pas appuyer l'hypothèse d'un équilibre qui devrait continuer à se déplacer par variation de température. L'opinion de SCHAUM pourrait être exactement vérifiée, en trempant, à très basse température, du soufre liquide porté à des températures différentes.

101.— SCHAUM, Z. Ph. Ch., t. XXXIII, p. 382, 1903.

102.— SMITH et ses élèves, Z. Ph. Ch. t. XXXII, p. 469, 1903.— T. LII, p. 602, 1905. — T. LIV, p. 257, 1906.— LVII, p. 685, 1907, — T. LXI, p. 200, 1907. — T. LXXVII, p. 661, 1911.

Il est intéressant de noter que la solubilité de S_λ dans certains solvants croît avec la température, celle de S_μ décroît.

L'iode, l'acide sulfureux, l'air, les halogènes, les hydrides, facilitent la formation du soufre insoluble ; l'ammoniacque, l'acide carbonique et l'acide sulfurique l'empêchent, sans influencer cependant sur l'épaississement du soufre au-dessus de 160°. Les auteurs expliquent peu ces actions.

D'ailleurs l'existence du point fixe invoqué par SMITH est loin d'être certaine. BRUNHES et DUSSEY (103) ont observé que la fluidité décroît de 115 à 156°, où la viscosité est très grande ; celle-ci présente un maximum à 180°. FRANKENHEIM (104) d'autre part, étudiant les courbes d'échauffement a observé une absorption de chaleur à 260°. L'étude thermique du soufre liquide a aussi montré à HOFFMANN et ROTHE (105) une transformation aux environs de 160°. ROTINJANZ (106) a établi l'existence d'un maximum de viscosité entre 160 et 230° variable avec les actions antérieurement subies par l'échantillon. Les faits observés par ce dernier ne confirment pas l'hypothèse par laquelle ces variations seraient dues à la présence de quantités variables de soufre insoluble. G. CAPELLE (107) a étudié les variations de tension superficielle par élévation de température. La variation commence à 125° et croît rapidement. Il suppose l'existence de deux variétés de S_λ .

La théorie de SMITH a été reprise par KRUYT (108), qui a tracé des diagrammes d'équilibre entre les variétés S_λ et S_μ . Il a montré comment la présence de S_μ dans le soufre orthorhombique faisait varier son point de transformation en la variété clinorhombique de 35°3. (S_λ pur) à 55°5 (mélange S_λ — S_μ en équilibre). Cela explique les valeurs différentes trouvées par GERNEZ et TAMMANN.

103.— BRUNHES et DUSSEY, C. R., t. CXVIII, p. 1045, 1891.

104.— FRANKENHEIM, J. Prakt. Ch., t. XVI, p. 5, 1889.

105.— HOFFMANN et ROTHE, Z. Ph. Ch., t. LV, p. 113, 1906.

106.— ROTINJANZ, Z. Ph. Ch., t. LXII, p. 609, 1908.

107.— G. CAPELLE, Bull. Soc. Ch. (4), t. III, p. 764, 1903.

108.— KRUYT, Z. Ph. Ch., t. LXIV, p. 513, 1908. — T. LXV, p. 476, 1909. — T. LXXIX, p. 726, 1912. — T. LXXXI, p. 726, 1913.

Selon de LEEUW (109), l'addition de S_{μ} abaisse au lieu de l'élever le point de transformation du soufre orthorhombique. Cet auteur admet une miscibilité illimitée des deux variétés de soufre liquide.

WIGAND (110) a réalisé d'autre part une étude systématique des transformations photochimiques du soufre. RANKIN avait déjà observé que pour une intensité lumineuse donnée, il s'établit un équilibre déterminé entre le soufre octaédrique et le soufre amorphe. WIGAND constata que le S_{μ} entre primitivement en solution colloïdale, et il étudia l'équilibre de la réaction photochimique réversible et sa vitesse, dans diverses conditions expérimentales. La précipitation de S_{μ} par la lumière, à partir d'une solution de soufre dans le sulfure de carbone, absorbe 15.8 par gramme.

ATEN (111) a tout récemment apporté des faits nouveaux à l'histoire du soufre liquide. Il remarqua que si l'on maintient à 170° des solutions de S_{λ} dans le chlorure de soufre, au bout de peu de temps ces solutions cessent d'être saturées. Un séjour de 1 heure 1/2 du S_{λ} à 100° provoqua un accroissement notable de sa solubilité qui passe de 36.0% (à 0°) à 56.0% : on peut conclure à la formation aux dépens de S_{λ} d'une nouvelle modification du soufre, appelé S_{π} . Celui-ci est instable à la température ordinaire et donne S_{λ} : il est très soluble et donne des solutions jaunes. On ne l'a pas isolé. Il y aurait d'après cette théorie deux modifications de soufre soluble. Ce fait avait déjà été affirmé par CAPELLE (107) et MAGNUS (112), dont les observations coïncident avec celle de ATEN. Pour celui-ci l'ébullition des solutions transforme le S_{π} en S_{μ} .

Ces idées très curieuses méritent d'attirer l'attention. Des études ultérieures apporteront peut-être la lumière sur la

109.— De LEEUW, Z. Ph. Ch., t. LXXXIII, p. 245, 1913.

110.— WIGAND, Z. Ph. Ch. t. LXV, p. 442, 1909. — T. LXXII, p. 752, 1910. — T. LXXV, p. 235, 1910. — T. LXXVII, p. 423, 1911. — T. 78, p. 208, 1911. — T. LXXXI, p. 257, 1912.

111.— ATEN, Z. Ph. Ch., LXXIX, p. 257, 1912. — T. LXXXI, p. 257, 1912. — T. LXXXIII, p. 442, 1913.

112. — MAGNUS, Pogg. Ann., t. II, p. 445, 1856.

question du soufre amorphe, certes très délicate, qui n'est on le voit pas résolue. SMITS (113) et KRYT (108) ont cependant indiqué un diagramme d'équilibre des variétés de soufre.

Nos connaissances sur les relations des diverses variétés de soufre amorphe sont encore obscures. L'impossibilité où l'on se trouve d'expliquer les faits observés par les lois qui régissent les corps cristallisés, fait sur lequel il faut insister, montre tout l'intérêt de la question.

L'étude des transformations à l'état amorphe qui semble bien donner lieu à des équilibres entre les variétés dans un intervalle de température étendu, réserve pour ces raisons des points de vue absolument nouveaux. KASTLE et KELLEY (114) en effet, qui ont étudié par exemple la vitesse de transformation du soufre amorphe en soufre cristallisé, n'ont pas retrouvé le maximum des courbes de GERNEZ, et d'autres faits observés par eux ne rentrent pas du tout dans les lois générales.

Réactions engendrant du soufre amorphe. — Le soufre amorphe peut prendre naissance dans certaines réactions chimiques : ses caractères sont alors différents suivant les conditions de l'expérience.

Fleur de soufre. — La condensation de vapeurs de soufre donne une poudre dont les grains sont formés, d'après BRAME, de petites outres, dont l'enveloppe molle est insoluble dans le sulfure de carbone, et le contenu, soluble, est d'abord liquide, puis cristallise lentement.

Soufre des polysulfures. — Les polysulfures traités par les acides étendus libèrent du soufre. D'après BERTHELOT (115), celui-ci est complètement soluble si la préparation du polysulfure et la réaction elle-même sont réalisées en l'absence d'oxygène. Dans le cas contraire, on trouve du soufre insoluble. L'hyposulfite de soude traité par les acides donne un mélange de soufre soluble et de soufre insoluble. D'après

113. — SMITS, Z. Ph. Ch., t. LXXXIII, p. 221, 1913.

114. — KASTLE et KELLEY, Am. Ch. J., t. XXXII, p. 483, 1904.

115. — BERTHELOT, Ann. Ch., Phys. (3), t. IL, p. 430, 476. — T. L, p. 376, 1857.

SMITS et BROWNLEE (116), les résultats obtenus seraient différents selon l'acide employé.

Soufre du chlorure de soufre. — La décomposition des chlorure, bromure et iodure de soufre, par l'eau, donne du soufre insoluble, que BERTHELOT a étudié.

L'anhydride sulfureux réagissant sur l'eau donne du soufre amorphe comparable au soufre mou. Sa formation a été observée par JUNGFEISCH et BRUNEL (117).

Conclusions.— De tous les corps simples, aucun ne présente une variété de formes comparable à celle du soufre. Il en résulte d'ailleurs un fait important, c'est que les constantes physiques de ce métalloïde sont très difficiles à définir. Suivant les températures auxquelles l'échantillon a été porté, des modifications moléculaires se sont produites, qui peuvent dans certains cas subsister, par suite de retard aux transformations.

SÉLÉNIUM.

Le sélénium se présente sous plusieurs formes ; on connaît avec certitude deux modifications solides cristallisées et plusieurs aspects du sélénium fondu, dont les caractères très curieux rappellent ceux du soufre. Comme nous l'avons fait pour ce dernier, nous étudierons d'abord les variétés cristallisées, puis les variétés amorphes.

Variétés cristallisées.

Deux formes cristallines du sélénium sont bien connues :

le sélénium gris ($D=4.80$),

le sélénium rouge ($D=4.47$).

C'est MITSCHERLICH (118) le premier qui les observa et qui les étudia.

116.— SMITS et BROWNLEE, Z. Ph. Ch., t. LXI, p. 209, 1907.

117.— JUNGFEISCH et BRUNEL, C. R., t. CLVII, p. 257, 1913.

118.— MITSCHERLICH, Ann. Ch. Phys. (3), t. XXXVI, p. 301, 1856.

Sélénium gris. — Le sélénium gris ou métallique a été préparé et étudié par de nombreux auteurs. Suivant la méthode employée pour l'obtenir, ses caractères sont très différents. Les cristaux obtenus par FRÖBEL (119) par la décomposition à l'air du séléniure d'ammonium, seraient orthorhombiques; FABRE (120) fit la même observation sur le sélénium provenant de l'oxydation lente de l'acide sélénhydrique. D'autre part, DITTE (121), par la dissociation de ce gaz en tube scellé, obtint des prismes hexagonaux. MUTHMANN (122) obtint des cristaux rhomboédriques en condensant des vapeurs de sélénium.

La méthode la plus employée pour préparer la variété grise est la suivante; le sélénium liquide brusquement refroidi se solidifie, comme nous le verrons, en une masse amorphe, à cassure conchoïdale. Cette forme est instable et elle se transforme d'autant plus rapidement que la température est plus élevée, en cristaux gris d'acier.

Le sélénium gris ainsi obtenu peut être conservé indéfiniment sans altération. Pulvérisé, il garde son aspect et sa couleur: si on l'examine alors au microscope, par transparence, on observe que sa couleur est rouge (SAUNDERS) (123). On l'a considéré longtemps comme insoluble: PETERSEN (124) le premier a cependant montré qu'à l'état de plus grande pureté, il cède 1 % de son poids au sulfure de carbone. D'après COSTE (125), il est faiblement soluble dans ce dissolvant, ainsi que dans le toluène, la nitrobenzine, l'aniline, etc...

Quelques auteurs ont autrefois admis l'existence de deux variétés de cette modification grise. SAUNDERS a montré que dans tous les cas la densité est constante.

119.— FRÖBEL, Pogg. Ann. Ch. Phys., t. II, p. 590, 1840.

120.— FABRE, Ann. Ch. Phys. (6), t. X, p. 472, 1887.

121.— DITTE, Ann. Ec. Norm. (2), t. I, p. 302, 1872.

122.— MUTHMANN, Ber., t. XX, p. 990, 1887. — Z. Kryst, t. XVII, p. 353, 1890.

123.— SAUNDERS, Th. J. of Ph. Ch., t. IV, p. 123, 1900.

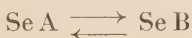
124.— PETERSEN, Z. Ph. Ch., t. VIII, p. 612, 1891.

125.— COSTE, C. R., t. CIL, p. 674, 1909.

Toutefois cette question a été posée de nouveau par MARC (126).

Le sélénium amorphe est extrêmement peu conducteur de l'électricité, tandis que la variété grise l'est fortement ; de plus, la conductibilité de cette dernière est beaucoup plus élevée à la lumière qu'à l'obscurité ; en outre, sous l'action de la chaleur, elle subit des variations anormales. En étudiant ces variations, MARC a observé que la résistance croît jusqu'à 50°, pour diminuer ensuite. Il a été conduit à admettre deux variétés de sélénium métallique, l'une non conductrice A, l'autre très conductrice B. Cette dernière est la modification sensible à la lumière.

KRUYT (127) a repris ces conclusions et a publié sous le titre « Allotropie dynamique du sélénium », une étude où il considère que les deux variétés A et B forment des équilibres chimiques à l'intérieur des cristaux de sélénium gris. D'après lui, un produit de densité, 4,80, chauffé à 125° acquiert la densité 4,77. Il y aurait un équilibre



se déplaçant de gauche à droite par élévation de température avec diminution du volume spécifique. POCHETTINO (127 bis) a admis un équilibre de cette nature, se déplaçant à la lumière.

Sélénium rouge.— Le sélénium rouge a été obtenu par MITSCHERLICH, puis par SAUNDERS, en mettant du sélénium amorphe en contact avec du sulfure de carbone. COSTE l'a préparé par refroidissement rapide d'une solution sulfocarbonique. On peut l'obtenir aussi par l'oxydation de l'acide sélénhydrique à l'air. Il se forme transitoirement lors de la transformation du sélénium amorphe en sélénium métallique. Ses cristaux appartiennent au système clinorhombique.

Le sélénium rouge peut être conservé très longtemps à la température ordinaire : il y est métastable. Il se transforme en effet sous l'action de la chaleur en la variété grise avec

126.— MARC, Z. An. Ch., t. XXXVII, p. 459, 1903.— T. XXXVIII, p. 393, 1905. — T. L, p. 446, 1906.

127.— KRUYT, Z. An. Ch., t. LXIV, p. 305, 1909.

127 bis.— POCHETTINO, Nuov. Cim., t. IV, p. 189, 1912.

une vitesse croissant avec la température, et cette transformation n'est pas réversible. MITSCHERLICH a observé qu'à 100° , il ne s'altère pas, alors qu'à 150° il se modifie rapidement. RAMMELSBURG (128), d'autre part, a observé son instabilité à 100° ; COSTE a obtenu sa transformation lente par chauffage maintenu 5 heures à 105° - 107° . Le sélénium rouge est donc une forme monotrope.

On voit en outre qu'il y a discordance entre les faits apportés par MITSCHERLICH et par RAMMELSBURG. Cela tient à ce que probablement leurs produits étaient différents. MUTHMANN a pu en effet obtenir deux formes cristallines rouges, toutes deux monocliniques, dont les constantes cristallographiques étaient différentes. Elles se transforment rapidement en la variété grise, l'une à 110° - 120° , l'autre à 125° - 130° .

D'après COSTE, le sélénium rouge est assez soluble dans le sulfure de carbone.

Les cristaux de sélénium rouge ne sont pas conducteurs de l'électricité.

Sélénium amorphe.— Le sélénium rouge fond, d'après SAUNDERS, vers 170° - 180° , le sélénium gris à 219° (COSTE). La transformation d'une forme dans l'autre étant irréversible, on voit que le point de fusion de la forme stable est bien le plus élevé, conformément à la loi générale. Lorsque l'on fond du sélénium rouge, le liquide obtenu est en surfusion par rapport au sélénium gris stable : il se solidifie bientôt en donnant cette variété. Si l'on continue à chauffer, il fond ensuite normalement à 219° .

Le liquide ainsi obtenu, très fluide à la fusion, entre facilement en surfusion. Sa viscosité croît alors par refroidissement et vers 50° - 40° on obtient une masse solide dure et cassante. C'est le sélénium amorphe, à cassure conchoïdale, de densité 4.30, forme que l'on trouve le plus couramment dans le commerce. Il est noir en masse, mais rouge en poudre très fine.

L'échauffement de ce sélénium vitreux le fait repasser par toute une série d'états intermédiaires, dont la viscosité diminue progressivement jusqu'à liquidité parfaite.

128.— RAMMELSBURG, Pogg. Ann., t. CLII, p. 151, 1871.

Le sélénium vitreux, qui est donc un liquide en surfusion solidifié, est métastable à la température ordinaire. Il se transforme en la variété grise avec une vitesse croissant avec la température, sensible déjà à 80° et maxima à 125° (HITTORF) (129). Le phénomène est accéléré par la présence de traces de séléniure d'argent, retardé par celle de l'arsenic (COSTE).

La transformation du sélénium amorphe — en surfusion — en la variété grise, étant monotrope, est exothermique. FABRE a trouvé un dégagement de $5\text{Cal}58$. PETERSEN donne seulement $1\text{Cal}05$. La solubilité du sélénium vitreux est à peu près nulle dans le sulfure de carbone, d'après SCHUTZENBERGER (130).

Conditions de stabilité des différentes variétés.

— Entre la variété grise et la variété rouge, on n'a jamais pu observer de point de transformation réversible. D'après SAUNDERS, la première serait seule stable au-dessous du point de fusion, la forme rouge étant instable. Tous les faits connus confirment cette opinion.

Ce que l'on sait de la solubilité des différentes formes ne permet guère de conclure à leur plus ou moins grande stabilité.

LEHMANN et TAMMANN (131), en chauffant progressivement du sélénium, le virent fondre à basse température en un liquide rouge, dans lequel prirent naissance des cristaux gris qui fondirent de nouveau par élévation de température. Cette expérience unique, que personne n'a pu reproduire, doit être interprétée, selon LE CHATELIER (132), de la façon suivante : le sélénium cristallisé est stable entre 60° et 219° . En dehors de ces limites, au-dessous de 60° , et au-dessus de 219° , c'est la forme amorphe qui est stable. Le sélénium subit donc une double fusion.

SAUNDERS a conclu d'expériences dilatométriques que cette interprétation est justifiée. La forme vitreuse est stable à

129.— HITTORF, Pogg. Ann., t. LXXXIV, p. 214, 1851.

130.— SCHÜTZENBERGER, Ch. Gén., t. I, p. 483, 1884.

131.— LEHMANN et TAMMANN, Wied. Ann., t. CLXII, p. 280, 1897.

132.— LE CHATELIER, C. R., t. CXXIX, p. 282, 1899.

froid, la forme grise au-dessus de 60° jusqu'à la fusion. La modification rouge n'a pas de zone connue de stabilité : c'est pourquoi sa transformation en la variété grise est irréversible.

Il serait important de connaître les courbes de solubilité des deux modifications vitreuse et grise, précieuse pour contrôler les faits précédemment établis. Le sélénium est le seul corps simple sur lequel ce phénomène si curieux de double fusion ait été observé. Les courbes de transformation seraient aussi intéressantes à connaître, car elles doivent, avec cette interprétation, affecter une allure très particulière.

TELLURE.

RAMMELSBERG (133) est le premier auteur qui ait parlé d'allotropie du tellure ; il considère comme du tellure pur le produit obtenu en précipitant par l'anhydride sulfureux des solutions renfermant ce métalloïde. La densité est 5,928, au lieu de 6,398 pour le tellure cristallisé.

De nombreux auteurs ont étudié les caractères différents que possède le tellure, suivant son origine. Ils se sont en général attachés à l'observation d'une propriété donnée, la résistance électrique, la densité, etc... ce qui a déterminé plusieurs courants d'idées. Les résultats obtenus dans l'un et l'autre cas ne permettant pas un rapprochement qui mette certainement en lumière l'existence de variétés bien définies, nous examinerons successivement les résultats acquis dans les différentes voies suivies.

Résistance électrique. — MATTHIESSEN (134), le premier, étudia la variation avec la température de la résistance électrique du tellure : elle croît jusqu'à 70°-80°, pour décroître ensuite ; le maximum, d'après EXNER (135), est entre 90°

133.— RAMMELSBERG, *Monatsh. Ak. W. Berl.*, p. 381, 1875.

134.— MATTHIESSEN, *Pogg. Ann.*, t. CIII, p. 428, 1858. — T. CXV, p. 353, 1862.

135.— EXNER, *Pogg. Ann.*, t. CLVIII, p. 646, 1876.

et 180°. Des chauffées successives modifient la structure de l'échantillon, accroissent sa résistance et abaissent la position du maximum jusqu'au dessous de 15°. Le phénomène n'est donc pas réversible et l'on obtient une série de courbes superposées et très différentes. ADAMS (136) a montré que la lumière est sans action sensible sur la résistance spécifique du tellure, comme cela se produit sur le sélénium gris. LENHER et LIVINGSTONE, MORGAN (137) ont fait de nouvelles déterminations et les valeurs observées sont très différentes avec les échantillons.

Une étude récente, très complète, faite par GUNTZ et BRONIEWSKY (138), a montré l'influence du recuit et de la vitesse de refroidissement sur la résistance spécifique du tellure. Les valeurs obtenues varient avec les conditions d'expérience, dans le rapport de 1 à 8. Toute oscillation de température produit une variation de la résistance spécifique.

MATTHIESSEN avait interprété les anomalies observées par une modification moléculaire. EXNER, puis GUNTZ et BRONIEWSKY considèrent que le phénomène doit être attribué à une séparation de cristaux.

D'autre part, ces derniers auteurs ont observé une discontinuité dans la courbe, vers 380°, et d'après eux, il s'agit peut-être là d'une modification de structure.

Pouvoir thermoélectrique. — WERNER HAKENS (139) étudia les propriétés thermoélectriques du tellure : il opéra sur un produit d'une pureté rigoureuse et il conclut à l'existence de deux variétés se transformant par voie réversible à 354°.

Point de fusion. — D'autre part, TOEPLER (140), employant un produit sur la pureté duquel il n'a pas donné de

136. — ADAMS, Pogg. Ann., p. CLIX, p. 629, 1876.

137. — LENHER et LIVINGSTONE, MORGAN, Proc. Am. Ch. Soc., t. XXII, p. 28, 1900

138. — GUNTZ et BRONIEWSKI, J. Ch. Ph., t. VII, p. 481, 1909.

139. — W. HAKENS, Ber. Phys. Ges., t. V, p. 229, 1910.

140. — TOEPLER, Wied. Ann., t. LIII, p. 343, 363, 1894.

détails, a admis que le tellure chauffé plus haut que le point de fusion acquiert des propriétés nouvelles; trempé, il fondrait à 420° , au lieu de 450° (MATHEY) (141). Il suppose l'existence d'une modification plastique, comparable au soufre mou.

Densité et chaleur d'oxydation. — BERTHELOT et FABRE (142) ont entrepris une étude systématique des réactions donnant du tellure libre. Pour distinguer les variétés possibles, ils ont déterminé la chaleur de dissolution dans l'eau de brome pour chaque essai. Ils trouvèrent des valeurs comparables (33 cal) dans trois cas : tellure distillé dans l'hydrogène (A), tellure résultant de l'oxydation à l'air d'une solution alcaline (B) et de l'action d'oxydants sur l'acide tellurhydrique (C). La réduction de solutions acides par l'acide sulfureux (D) donne un produit qui dégage $21^{\circ}29$. Enfin le tellure fondu et trempé (E) donne des chiffres variables avec les expériences entre 21.02 et 29.09 : ce serait des mélanges des deux premières variétés. Les chaleurs spécifiques varient, comme les chaleurs d'oxydation. BERTHELOT et FABRE admettent donc deux variétés, et d'après eux il y aurait un point de transformation entre la première dite cristallisée et la seconde dite amorphe : ce point n'a pas été déterminé.

BELJANKIN (143) mesura le poids spécifique de produits préparés par les mêmes procédés et que nous désignons par les mêmes lettres pour faciliter les comparaisons.

Il obtint les résultats suivants :

Tellure A.....	D = 6.338
— B.....	6.156
— D.....	6.015

Il admet l'existence d'une nouvelle variété obtenue en chauffant les variétés B et D à 430° (D = 6,064).

141.— MATHEY, Proc. Roy. Soc. (A), t. LXVIII, p. 161, 1901.

142.— BERTHELOT et FABRE, Ann. Ch. Phys. (6), t. XIV, p. 92, 1888.

143.— BELJANKIN, J. Soc. Ph. Ch. Russe, t. XXXIII, p. 670, 1901.

Allotropie dynamique. — COHEN et KRONER (144) ont cherché à rendre compte des anomalies observées par ces auteurs, et surtout des densités qui sont très variables dans certaines de leurs expériences. Ils croient voir ici un cas d'« allotropie dynamique ». Il y aurait deux variétés et elles pourraient donner des solutions solides en équilibre à des températures données.

Pour rendre compte de cette interprétation, ils ont pris des produits différents, de densités différentes, et ils les ont chauffés à une même température, 350°, pendant un temps très long. Si la théorie est exacte, toutes les densités devaient tendre vers une même valeur correspondant à l'équilibre à 350°. Voici l'expérience :

Densité avant la chauffe	Après 3 jours à 350°	Après 2 semaines à 350°	Après 6 semaines à 350°
6.237	6.231	6.223	6.203
6.222		6.225	6.203
6.150	6.180	6.200	tube cassé
6.150		6.854	—

Les trois premières expériences ont bien tendu vers un même chiffre, les deux premières en diminuant, la troisième en s'accroissant.

Toutefois la quatrième est discordante, car elle a dépassé ce chiffre ; il eut été important de connaître la densité de la troisième, après 4 semaines, pour savoir si, ayant atteint ce que COHEN considère comme la limite, elle ne l'aurait pas dépassée à son tour.

Des produits ayant été chauffés à 350°, ont été portés à 170° pendant 4 semaines ; leur densité a diminué dans les deux cas :

6.207	6.194
6.280	6.250

On ne saurait encore tirer de conclusion de ces expériences.

144.— COHEN et KRÖNER, Z. Ph. Ch., t. LXXXII, p. 587, 1913.

Conclusion. — Il est regrettable que chacun des nombreux auteurs qui ont étudié l'allotropie du tellure se soit attaché seulement à l'examen d'une ou deux propriétés : il serait très important d'étudier la variation des constantes physiques, sur un échantillon identique, d'une pureté connue. Toutefois il résulte des expériences de BERTHELOT et FABRE d'une part, de GUNTZ et BRONIEWSKY et de HAKENS de l'autre, que deux variétés sont certaines, stables, l'une à basse, l'autre à haute température. Les faits apportés par BELJANKIN et TOEPLER demandent une confirmation.

AZOTE.

L'étude cristallographique de l'azote solidifié au moyen d'hydrogène liquide a montré à WAHL (145) que ces cristaux sont cubiques. Il n'a pu obtenir leur transformation, par changement de température. On ne connaît donc pas de forme dimorphe de l'azote.

PHOSPHORE.

C'est BÖCKMANN (146), le premier, qui montra que le phosphore blanc donne du phosphore rouge sous l'influence des rayons solaires, à l'abri de toute trace d'oxygène.

BERZÉLIUS (147) classa le phénomène à côté des cas d'allotropie alors connus. Conformément à sa théorie par laquelle l'isomérisie des corps composés pourrait s'expliquer par l'existence, dans leur molécule, d'un corps simple présentant des variétés allotropiques, il s'appuya, pour justifier son opinion, sur l'existence de deux séries de sous-sulfures de phosphore. KOPP (148) obtint du phosphore rouge par réaction chimique et il étudia quelques-unes de ses propriétés remarquables.

145.— WAHL, Proc. Roy. Soc. (A), t. LXXXVII, p. 371, 1912.

146.— BÖCKMANN, Scher. Journal, t. V, p. 243, 1800.

147.— BERZÉLIUS, Progrès de la Chimie, t. V, p. 18, 1844.

148.— KOPP, C. R., t. XVIII, p. 871, 1844.

L'étude de la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge fut faite par SCHRÖTTER (149) ; il montra que la chaleur peut produire un effet identique à celui de la lumière, et même réaliser la transformation inverse en faisant repasser, par l'intermédiaire de la distillation, le phosphore rouge à l'état de phosphore blanc.

Phosphore noir. — En 1812, L. THÉNARD (150) a signalé un phosphore devenant noir en se solidifiant, incolore à la fusion. BLONDLOT (151) obtint le même produit en chauffant du phosphore ordinaire en présence d'une trace de mercure. La coloration fut attribuée, par P. THÉNARD (152), à la présence de phosphore rouge ; par MAUMENÉ (153), à celle d'arsenic, — ce dont REICHERD (154) a constaté l'inexactitude. GERNEZ (155) a récemment montré qu'il ne s'agit pas ici d'une variété allotropique. Le mercure est nécessaire à la production du phosphore noir : soluble dans le phosphore liquide, il abandonne celui-ci au moment de la solidification.

Modifications peu étudiées. — D'autres modifications allotropiques ont en outre été étudiées, mais on ne possède aucune donnée sur leurs relations. HOURTON et THOMPSON (156) ont décrit une espèce inoxydable non phosphorescente, fusible à 3°3 : ils l'obtiennent en faisant bouillir du phosphore ordinaire avec une solution aqueuse et concentrée de potasse. D'après REMSEN et KEYSER (157), le refroidissement

149.— SCHRÖTTER, Ann. Ch. Phys. (3), t. XXIV, p. 406, 1848. — (3), t. XXXVIII, p. 131, 1853.

150.— L. THÉNARD, Ann. Ch. Phys. (1), t. LXXXI, p. 409, 1812. T. LXXXV, p. 326, 1813.

151.— BLONDLOT, C. R., t. LX, p. 830, 1865. — T. LXX, p. 856, 1870.

152.— P. THÉNARD, C. R., t. LXXVIII, p. 4131, 1874. — T. VC, p. 409, 1882.

153.— MAUMENÉ, C. R., t. VC, p. 653, 1882.

154.— REICHERD, Arch. Pharm. (3), t. IX, p. 442, 1876.

155.— GERNEZ, C. R., t. CII, p. 12, 272, 1910.

156.— HOURTON et THOMPSON, Arch. Pharm. (3), t. VI, p. 49, 1875.

157.— REMSEN et KEYSER, Am. Ch. J., t. IV, p. 450, 1883.

à 0° des vapeurs provenant de la distillation du phosphore dans un courant d'hydrogène, donnerait une variété moins dense que l'eau et peu altérable.

Relations entre le phosphore blanc et les phosphores rouges.

En réalité, il existe plusieurs variétés bien connues de phosphore, dont l'un est blanc, les autres rouges. Le phosphore blanc se forme lorsque l'on condense des vapeurs de phosphore, opération toujours réalisée pour l'isolement de ce métalloïde. Si ces vapeurs sont surchauffées, leur trempe donne du phosphore rouge et d'autant plus que la température était plus élevée (STOCK et STAMM) (158).

Le phosphore blanc est incolore et transparent lorsqu'il est pur. Plus souvent, il renferme des traces de phosphore rouge qui lui donnent une teinte ambrée. Primitivement amorphe, il cristallise peu à peu selon des formes appartenant au système cubique (159). CHRISTOMANOS (160) a obtenu, dans des solutions benzéniques de phosphore blanc, des octaèdres réguliers, des prismes courts et des aiguilles prismatiques. COLSON (161) a obtenu, en refroidissant à 0° une solution dans l'essence de térébentine, saturée à 25°, même ayant été portée à 280°, du phosphore blanc de neige, cristallisé, fusible à 45° et qu'il croit identique au précédent.

Le phosphore blanc n'est pas stable à la pression normale et à la température ordinaire. De plus, les essais faits pour obtenir directement du phosphore blanc à partir du phosphore rouge, par agitation ou broyage, ont été négatifs

158. — STOCK et STAMM, Ber., t. XXXVI, p. 3497, p. 1913.

159. — MITSCHERLICH, Ann. Ch. Phys. (2), t. XXIV, p. 264, 1823.

LÖWY SMITH, Bull. Soc., Ch., t. XX, p. 530, 1873.

HERMANN et MASKELINE, Ber., t. VI, p. 1415, 1873.

ENGEL, Bull. Soc. Ch., t. XXV, p. 2, 1876.

RETGERS, Z. An. Ch. t. V, p. 210, 1893.

160. — CHRISTOMANOS, Z. An. Ch., t. VL, p. 132, 1905.

161. — COLSON, Ann. Ch. Phys. (8), t. XIV, p. 556, 1908.

(SIEMENS) (162). Le phosphore blanc est, en effet, en faux équilibre à l'état solide, comme nous allons le voir. Sa transformation en phosphore rouge doit se faire par voie irréversible ; sa tension de vapeur et sa solubilité doivent être plus élevées que celles de ce dernier ; son point de fusion plus bas. C'est ce que montre l'expérience. Nous étudierons successivement l'action des différents agents que l'on peut faire agir sur le phosphore blanc, pour montrer son instabilité.

Action d'énergies diverses. — Soumis à l'action de la lumière qui, nous le savons, agit comme catalyseur pour produire la transformation d'une forme métastable, il prend une teinte rose de plus en plus marquée et passe entièrement à l'état de phosphore rouge. Ce fait est connu depuis fort longtemps. Observé par BECKMANN en 1800, il fut étudié par VOGEL (163) qui montra qu'une partie du spectre est absorbée par les solutions de phosphore. LALLEMAND (164) observa que les rayons disparaissent après la raie N. Plus tard STOCK, SCHRADER et STAMM (165) étudièrent l'action des différentes parties du spectre. La transformation commence dans le bleu moyen, est maxima dans le violet. GUNTZ et MINGUIN (166) ont récemment observé la formation de phosphore rouge par l'action des rayons ultra-violets sur une solution sulfocarbonique de phosphore.

L'électricité peut aussi transformer le phosphore blanc, à l'état de vapeur raréfiée dans un tube de Geissler. Le fait a été observé par GROVE (167) et par GEISSLER (168).

Enfin, BECQUEREL (170) a constaté que les radiations

162.— SIEMENS, Z. Ang. Ch., t. XX, p. 233, 1907.

163.— VÖGEL, Lieb. Ann., t. LXXXV, p. 225, 1813.

164.— LALLEMAND, C. R., t. LXX, p. 482, 1870.

165.— STOCK, Ber., t. VI, p. 1514, 1912.

166.— GUNTZ et MINGUIN, Bull. Soc. Ch. (4), t. IX, p. 330, 1911.

167.— GROVE, J. Chem. Soc., t. XVI, p. 263, 1863.

168.— GEISSLER, Pog. Ann., t. CLII, p. 171, 1874.

170.— BECQUEREL, C. R., t. CXXXIII, p. 709, 1901.

émises par les composés radifères sont susceptibles de transformer le phosphore blanc en phosphore rouge. L'expérience est très nette après 24 heures.

Action de la chaleur. — Tous ces faits montrent que le phosphore blanc peut se transformer dès la température ordinaire. L'action de la chaleur seule peut aussi l'amener à l'état de phosphore rouge : SCHRÖTTER, le premier, observa cette action.

L'étude des lois de cette transformation a suscité de nombreuses recherches.

HITTORF (171), le premier, tenta l'étude quantitative du phénomène, Le phosphore gazeux se condensant à l'état de phosphore blanc soluble dans le sulfure de carbone, il étudia la limite de transformation en séparant ainsi et en pesant la tension de vapeur. Partant du phosphore blanc ou du phosphore rouge, il obtint dans chaque cas une limite différente ; c'est que ses expériences étaient insuffisamment prolongées. LEMOINE (172) les reprit et simplifia un peu la technique : il opérait dans des ballons de capacité connue qu'il refroidissait brusquement après des temps variables. Il considérait la limite atteinte lorsqu'une chauffe supplémentaire ne produisait aucune variation de la valeur trouvée.

Voulant définir rigoureusement l'équilibre final, il fit de semblables mesures en partant tantôt de phosphore rouge, tantôt de phosphore blanc. La masse de phosphore blanc pesée devait croître dans les deux cas avec la température, se fixant dans des conditions données à une même valeur, représentant la tension d'équilibre et sans jamais la dépasser.

Cette prévision fut en effet observée en partant de phosphore blanc, mais non en partant de phosphore rouge. Dans ce cas, en effet, on observe que la masse de phosphore blanc pesée croît jusqu'à dépasser la limite à laquelle elle

171. — HITTORF, Pogg. Ann., t. CXXVI, p. 193, 1865.

172. — LEMOINE, Ann. Ch. Phys. (4). t. XXIV, p. 185, 1871. — T. XXVII, p. 289, 1872.

revient se fixer, après avoir atteint un maximum. Voici les chiffres obtenus à 440° :

Durée de chauffe en heures	Poids de phosphore blanc	Durée de chauffe	Poids de phosphore blanc
0,30	4,54	23	3,90
2	4,75	32	3,74
8	4,40	47	3,72

C'est alors que, pour comprendre cette anomalie, TROOST et HAUTEFEUILLE (173) mesurèrent directement les tensions de vapeur au cours de la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge, à une température donnée. Ils observèrent qu'à 440°, la tension initiale étant de 7 atm. 75, décroît peu à peu pour se fixer à 1 atm. 75. C'est cette pression finale qui fut appelée « tension de transformation ». Ce n'est, en fait, pas autre chose que la tension de vapeur du phosphore rouge (175). Les mesures qui ont été faites montrent qu'à une même température, la tension du phosphore blanc est toujours supérieure à celle du phosphore rouge.

Voici les valeurs observées :

Températures	Tension du phosphore blanc (atmosphères)	Tension du phosphore rouge (atmosphères)
—	—	—
360°.....	3,20	0,12
440°.....	7,50	1,75
487°.....	»	6,80
494°.....	18,00	»
503°.....	21,9	»
510°.....	»	10,8
511°.....	26,2	»
531°.....	»	16
550°.....	»	31
577°.....	»	56

Si l'on dépasse 510°, la transformation est si rapide que la tension du phosphore blanc n'a pas le temps de s'établir et ne peut être mesurée.

Pour expliquer l'anomalie observée par LEMOINE, TROOST et HAUTEFEUILLE (174) admettent qu'il existe de nombreuses espèces de phosphore rouge, dont les propriétés varient selon la température à laquelle on les a obtenues.

C'est ainsi que l'aspect varie :

Produit préparé à 205° :	masses rouges, cassure vitreuse.
— 440° :	— orangées, cassure terne et grenue
— 500° :	— violacées, — conchoïdale.

De même, la densité et la chaleur de combustion :

P. rouge ordinaire.....	D: 2,34	Chaleur de combustion :	
		en plus du P. cristallisé	568 cal.
P. — du commerce :			
maintenu 650 hs à 265°...	D: 2,148.	—	320 —
— 540 360°.	D: 2,19	—	298 —
580°	en moins	—	50 —
P. rouge cristallisé.....	D: 2,34	Chaleur de combustion (5272).	

Le terme cristallisé semble être celui où tendent les expériences, d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

De plus, l'expérience montre que, toutes conditions égales, la tension de vapeur d'un produit donné est d'autant plus élevée que sa température de préparation a été plus basse : il semble donc, pour cette raison, que les variétés obtenues à basse température doivent être en faux équilibre si on les chauffe. TROOST et HAUTEFEUILLE observèrent en effet que le phosphore rouge obtenu à 265° se comporte à 440° par rapport au phosphore rouge obtenu à cette température, comme le ferait le phosphore blanc par rapport au phosphore rouge. Dès lors, on comprend comment, dans l'expérience de LEMOINE faite, à 440°, avec du phosphore du commerce pré-

173.— TROOST et HAUTEFEUILLE, Ann. Ec. Norm. (2), t. II, p. 253, 1873.

174.— TROOST et HAUTEFEUILLE, Ann. Ch. Phys. (5), t. II, p. 145, 1874.

175.— MOUTIER, Ann. Ch. Phys. (5), t. I, p. 371, 1874.

paré à 250-300°, la tension de vapeur est montée jusqu'à la tension correspondant à cette température, puis est descendue jusqu'à celle qui correspond à 440°.

Cette explication est très séduisante : les faits sont en réalité plus simples, ainsi que l'a récemment démontré JOLIBOIS (176). Les expériences très délicates et très précises qu'il a réalisées démontrent l'existence de deux variétés de phosphore rouge : le phosphore rouge du commerce ($D = 2,18$) et le phosphore pyromorphique ($D = 2,37$). Tous les produits intermédiaires décrits par TROOST et HAUTEFEUILLE sont des solutions solides de ces deux variétés l'une dans l'autre.

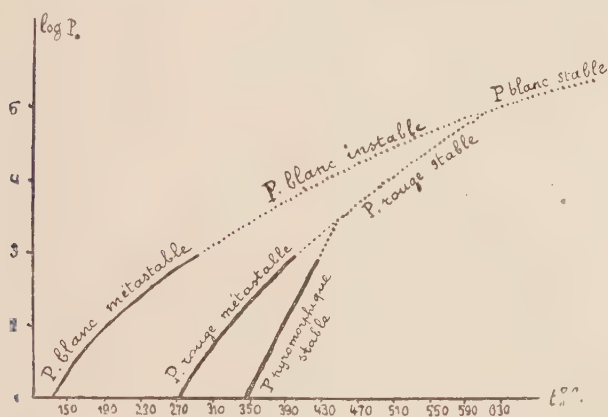


FIGURE 19. — Courbes des tensions de vapeur du phosphore blanc, du phosphore rouge ordinaire et du phosphore pyromorphique.

P. JOLIBOIS.

L'étude très complète du diagramme d'équilibre du phosphore sous différents états vient parfaitement appuyer cette interprétation. JOLIBOIS a déterminé les courbes de tension de vapeur de phosphore blanc, du phosphore rouge et du phosphore pyromorphique. En extrapolant la portion mesurable de ces courbes, il a pu constater que, vers 600°, celle du phosphore blanc coupe celle du phosphore rouge. Au-dessus de ce triple point, le phosphore blanc est stable.

176. — P. JOLIBOIS, C. R., t. CII, p. 287, 1909. — T. CII, p. 382, 1910 (voir n° 40).

Le fait avait été précédemment indiqué par CHAPMAN (177), qui avait observé que le phosphore rouge, fondu à 630°, est incolore, et par STOCK et GOMOLKA (178). Le point exact est 610° (JOLIBOIS).

Enfin, la courbe de tension du phosphore rouge coupe celle du phosphore pyromorphique aux environs de 450°. Celui-ci est donc seul stable au-dessous de cette température.

La position exacte des triples points a été recherchée par la méthode du double galvanomètre de LE CHATELIER et SALADIN que nous avons décrite. Les chiffres ainsi trouvés ont été exactement 610° et 460°, la première valeur étant sous sa pression de vapeur à cette température le point de fusion du phosphore rouge. JOLIBOIS a montré que les densités variables obtenues par TROOST et HAUTEFEUILLE correspondaient à des expériences où l'équilibre n'était pas atteint.

L'interprétation due à Jolibois rend parfaitement compte de faits observés et jusqu'ici mal expliqués : elle permet de comprendre les propriétés du phosphore de Hittorf.

Phosphore de Hittorf. — Celui-ci, voulant faire cristalliser du phosphore rouge, l'a dissout dans du plomb fondu, STOCK et GOMOLKA dans du bismuth. Après refroidissement, le métal est attaqué par l'acide nitrique, et l'on obtient de petits cristaux violet foncé. TROOST et HAUTEFEUILLE ont obtenu un résultat identique en chauffant sous pression le phosphore ordinaire à 580°. Le produit obtenu appelé phosphore cristallisé par GIRAN (179) a pour densité 2.34. On l'obtient d'après lui plus facilement en partant du phosphore rouge que du phosphore ordinaire.

LEMOINE, puis RETGERS (180), PEDLER (181) et CHAPMAN (182) ont considéré le phosphore rouge et le phosphore de HITTORF comme identiques. Les propriétés connues de ce

177.— CHAPMAN, J., chem. Soc. t. LXXV, p. 734, 1899.

178.— STOCK et GOMOLKA, Ber., t. XXXXII, p. 4510, 1909.

179.— GIRAN, Ann. Ch. Phys. (7), t. XXX, p. 216, 1903.

180.— RETGERS, Z. An. Ch., t. V, p. 213, 1894.

181.— PEDLER, Chem. N., t. LXI, p. 214, 1890.

182.— CHAPMAN, Proc. Chem. Soc., t. XV, p. 102, 1899.

dernier sont d'accord avec l'interprétation de JOLIBOIS qui considère le phosphore de HITTORF comme un mélange de phosphore ordinaire et de phosphore pyromorphique, celui-ci d'ailleurs en grande majorité (A),

COHEN et OLIE (183) ont proposé récemment une théorie nouvelle de l'allotropie du phosphore : le phosphore métallique de HITTORF serait la seule espèce définie, donnant avec le phosphore blanc des solutions solides de composition variable avec la température. Cette opinion est en contradiction évidente avec les faits d'expérience que nous venons de rappeler. Elle n'a pas été admise par STOCK (184).

Transformation du P. blanc en P. rouge en solution.

L'étude de la transformation en solution a en outre suscité quelques recherches. COLSON (185) a pu constater que, pour divers dissolvants, la température où commence la transformation n'est pas la même et qu'elle varie avec la concentration. La vitesse de transformation croît d'ailleurs avec la température et la concentration.

C'est ainsi que dans le térébenthène la réaction commence à 285°, dans le sulfure de carbone à 260°, dans l'éther benzoïque à 300°, ce qui démontre, d'après ce savant, qu'une même élévation de température n'agit pas de la même façon sur des molécules équidistantes pour faire disparaître la résistance passive. La présence du dissolvant ralentit la

(A). D'après STOCK (158), le phosphore pyromorphique ne serait pas identique au phosphore de Hittorf : celui-ci serait plus volatil que le phosphore rouge. Pour arriver à cette conclusion, l'auteur place à 280° dans le vide les deux variétés et observe la durée de leur vaporisation totale : celle-ci n'a évidemment qu'un rapport lointain avec la tension de vapeur, car il faut faire intervenir un autre facteur ; la vitesse de vaporisation.

183.— COHEN et OLIE, Z. Ph. Ch., t. LXXI, p. 1, 1910.

184.— STOCK, Chem. Z. t. XXXIV, p. 254, 1910.

185.— COLSON, C. R., t. CXXXXVI, p. 71, 401, 1908. — Hist. de la Chimie, p. 102.

transformation qui se produit ici grâce à la formation d'hydrures peu stables.

Différence moléculaire entre les deux variétés de phosphore blanc et rouge.

SCHENK (186) pense que la relation des deux variétés blanche et rouge est une polymérie.

STOCK (158) a montré que la vapeur de phosphore rouge se condense en donnant du phosphore rouge. Elle diffère donc de celle du phosphore blanc qui donne du phosphore blanc. En surchauffant des vapeurs de phosphore blanc, leur refroidissement donne de plus du phosphore rouge. A 1200° le produit obtenu contient au plus 1 % du phosphore blanc. Comme à cette température la molécule est dissociée, on peut admettre qu'il y a recombinaison des molécules dissociées suivant un mode différent. La résultante est probablement une polymérisation. Toutefois, en condensant du phosphore rouge porté à des températures variant entre 280° et 400°, on obtient un phosphore à peine coloré ; d'autre part vers 300°, le phosphore de Hittorf donne exclusivement du phosphore blanc. Les auteurs concluent que le phosphore rouge, à côté de molécules P^4 contient d'autres molécules, vraisemblablement plus condensées.

Ces faits intéressants méritent une étude approfondie.

Propriétés différentes des variétés de phosphore.

Le phosphore peut donc se présenter sous cinq états, un gazeux, un liquide, trois solides.

A la température ordinaire, le phosphore pyromorphique est seul stable, le phosphore blanc et le phosphore rouge sont métastables. Tous deux se transforment par une élévation convenable de température en la variété stable.

Le phosphore blanc liquide n'est en équilibre qu'au-dessus

186.— SCHENK, Ber., t. XXXV, p. 351, 1902. — T. XXXVI, p. 979, 1903.

de 610°. Dans la zone d'instabilité entre 200° et 610°, la transformation en phosphore rouge se fait spontanément. En présence de certains catalyseurs, l'iode (CORENWINDER (187) et BRODIE (188), le chlorure de soufre (WÖHLER) (189), le sélénium (HITTORF), la réaction commence à 160°.

JOLIBOIS a constaté en outre que l'iode active, en la catalysant, la transformation du phosphore rouge en phosphore pyromorphique.

Lorsque l'on chauffe du phosphore rouge à 610° en tube scellé, c'est-à-dire sous une forte pression, il fond en un liquide transparent, identique au phosphore blanc liquide.

Si l'on refroidit rapidement le phosphore liquide provenant de la fusion du phosphore rouge, c'est cette dernière variété que l'on obtient. Refroidi lentement, le liquide jaunît, brunit et devient finalement solide et opaque vers 570°. D'après STOCK qui refit ces expériences, ce point serait variable avec les conditions du refroidissement.

On doit admettre, d'après JOLIBOIS, que le phosphore rouge qui se produit aux dépens du phosphore liquide forme dans la masse des cristaux ultramicroscopiques ayant un grand pouvoir de cristallisation spontanée et une vitesse de cristallisation négligeable. En effet SIEDENTOPF (190) a pu observer à l'ultramicroscope la formation d'une phase intermédiaire colloïdale.

Le phosphore blanc fondant à 44°5 sous la pression atmosphérique, le phosphore liquide doit être considéré comme pouvant se congeler sous diverses formes : amorphe ou cristallisé. On doit l'assimiler à un liquide en surfusion par rapport au phosphore rouge solide. Au-dessus de 160°, il est instable, au-dessous il est métastable. Sa transformation en phosphore rouge se fait avec diminution de volume et un important dégagement de chaleur. Celui-ci est suffisant pour élever la température de la masse de 280° à 370° (HITTORF).

187. — CORENWINDER, *Ann. Ch. Phys.* (3), t. XXX, p. 242, 1850.

188. — BRODIE, *Ann. Ch. Phys.* (3), t. XXXIX, p. 192, 1853.

189. — WÖHLER, *Ann. Ch. Phys.*, (3), t. XLIV, p. 56, 1855.

190. — SIEDENTOPF, *Ber.*, t. XXXXIII, p. 692, 1910.

Les déterminations très précises de GIRAN ont amené à conclure aux chaleurs de transformation suivantes :

$$\begin{aligned} \text{P. blanc sol.} &= \text{P. rouge amorphe} &+ 3 \text{ cal. } 96 \\ \text{P. rouge amorphe} &= \text{P. violet de HITTORF} &+ 0,46. \end{aligned}$$

Pour résumer et comparer celles des propriétés des trois variétés de phosphore que nous n'avons pas étudiées, nous les réunissons dans le tableau suivant :

	PHOSPHORE blanc	PHOSPHORE rouge	PHOSPHORE pyromorphique
Dureté	mou	dur et cassant	dur et cassant
Couleur	blanc	violet à l'état compact jaune — divisé	rouge clair
Syst. cristallin...	cubique	rhomboédrique	inconnu
Densité.....	1,82	2,18	2,37
Chaleur spécifique.	0,188	0,169	»
Point de fusion...	44°5	610°	?
Solubilité.....	très soluble cs ²	insoluble cs ²	insoluble cs ²
Action de l'oxygène	rap. à t. ordin.	très lente à t. ord.	»
Tempér. d'inflam- mation	60°	260°	»
Action de Azo ³ H..	att. facile.	attaque nulle	»
Toxicité.....	très grande	nulle	nulle

On peut voir que l'activité chimique du phosphore blanc est plus grande que celle du phosphore rouge, ce qui est peut-être lié à une moindre complexité moléculaire.

ARSENIC.

Les observations d'auteurs anciens sur les différents aspects de l'arsenic les ont amenés à croire à l'existence de nom-

breuses variétés de ce métalloïde. BERZÉLIUS (191) le premier remarqua que l'on obtient deux modifications différentes par sublimation de l'arsenic dans un courant gazeux ; l'un des produits condensés est cristallisé dans le système rhomboédrique ($D = 5.72$), il est en outre plus oxydable que le second dont l'aspect est vitreux et la couleur noire. HITTORF (192) trouva que la densité de cette variété amorphe est à 17° : 4.69. BETTENDORFF (193) reprit l'étude des produits de condensation des vapeurs d'arsenic. Il retrouva les faits observés par BERZÉLIUS ; il se dépose de l'arsenic cristallisé dans les parties les plus chaudes du tube, et de l'arsenic noir dans les parties les plus froides. Il remarqua de plus qu'une vapeur jaune se produit au cours de la distillation. Cette vapeur dépose une poudre jaunâtre qui devient grise au bout de peu de temps et l'arsenic amorphe gris ainsi obtenu doit, d'après BETTENDORFF, être regardé comme une nouvelle variété. Il y aurait donc 4 modifications d'arsenic :

Arsenic cristallisé	(BERZÉLIUS)	$D = 5.72$
— amorphe noir	(BERZÉLIUS)	$D = 4.31$
— amorphe gris	(BETTENDORFF)	$D = 4.71$
— jaune non isolé	(BETTENDORFF)	

L'arsenic noir se transforme en arsenic cristallisé à 360° . ENGEL (194) reprit l'étude de ces différentes variétés. Il identifia les deux formes d'arsenic amorphe, noir et gris, de même densité, et considérant que la coloration jaune observée était due uniquement à la vapeur d'arsenic, il n'admit pas l'existence de la variété jaune de BETTENDORFF. Les deux premières modifications sont seules définies, d'après lui. Leurs chaleurs d'oxydation déterminées par BERTHELOT et ENGEL (195) sont en effet différentes, de peu d'ailleurs :

Arsenic amorphe = arsenic cristallisé + 1 cal. env.

191.— BERZÉLIUS, Lieb. Ann., t. II, p. 253, p. 1844.

192.— HITTORF, Pogg. Ann., t. CXXVI, p. 218, 1865.

193.— BETTENDORFF, Lieb. Ann., t. CXXXIV, p. 110, 1867.

194.— ENGEL, C. R., t. LXXXVI, p. 497, 1314, 1883.

195.— BERTHELOT et ENGEL, Ann. Ch. Phys. (6), t. XXI, p. 284, 1890.

D'après KOHLSCHÜTTER (196) la forme brune ne serait autre chose que de l'arsenic gris plus ou moins finement divisé. Suivant la réaction utilisée pour libérer le métalloïde, on obtient des produits dont la couleur varie du gris au brun, et la densité de 4.38 à 4.70. Cette interprétation qui n'explique pas pourquoi l'on observe une transformation de l'arsenic brun en arsenic gris, ne peut pour cette raison être admise sans autres détails.

Variété de Geuther. — GEUTLER (197) a décrit une autre espèce, noire, de densité 3.7, qu'il obtient par la réduction du chlorure d'arsenic au moyen du trichlorure de phosphore, ENGEL (194) a montré qu'elle renferme de l'anhydride arsénieux et qu'on ne peut la considérer comme une variété allotropique.

Arsenic jaune. — L'existence d'une variété d'arsenic jaune a été longtemps mise en doute. Signalée pour la première fois par BETTENDORFF, elle fut niée par ENGEL. SCHÜLLER (198) revit le produit jaune très peu stable qui se produit par la condensation des vapeurs d'arsenic. Il admit que c'était de l'arsenic liquide : la vapeur elle-même serait incolore. Cette conclusion est erronée. Plusieurs auteurs revirent le produit jaune sans l'étudier. PETERSEN (199), RETGERS (200) MAC LEOD (201). LINCK (202) s'attacha particulièrement à sa préparation, et, dans ce but, il condensa à 0° et dans l'obscurité des vapeurs d'arsenic entraînées par un courant d'anhydride carbonique. ERDMANN et UNRUH (203) employèrent une mé-

196.— KOHLSCHÜTTER, Lieb. Ann., t. CD, p. 268, 1913.

197.— GEUTHER, Lieb. Ann., t. CCXL, p. 208, 1887.

198.— SCHÜLLER, Ann. Wied., t. XVIII, p. 321, 1883.

199.— PETERSEN, Z. Ph. Ch., t. VIII, p. 601, 1891.

200.— RETGERS, Z. An. Ch., t. IV, p. 403, 1893. — T. VI, p. 317, 1894.

201.— MAC LEOD, Chem. N., t. LXX, p. 139, 1894.

202.— LINCK, Ber., t. XXXII, p. 888, 1899. — T. XXXIII, p. 2284, 1900.

LINCK, Z. An. Ch., t. LVI, p. 393, 1907.

203.— ERDMANN et UNRUH, Z. An. Ch., t. XXXII, p. 437, 1902.

thode analogue : ils recevaient les vapeurs dans du sulfure de carbone refroidi à 0°. STOCK et SIEBERT (204) l'obtinrent en condensant dans l'air liquide, à -180° , des vapeurs portées à 400° . Ils préparèrent ensuite des quantités importantes d'arsenic jaune en faisant passer un arc électrique dans du sulfure de carbone refroidi à 0° ; ils employèrent une anode de carbone et une cathode d'un alliage d'arsenic et d'antimoine. Ils obtinrent une solution à 1 % qui abandonnait l'arsenic jaune cristallisé à -80° .

FISCHER et SCHROTTER (205) ne purent obtenir l'arsenic jaune en pulvérisant par l'arc électrique le métalloïde, dans l'argon liquide, même à l'obscurité.

Cette variété d'arsenic est soluble dans le sulfure de carbone, contrairement aux autres modifications. Voici les valeurs trouvées par ERDMANN et UNRUH pour 100° de dissolvant :

46°.....	11 grs	— 15°.....	2 — 2.5
18°—20°...	7.5 — 8	— 60°.....	0,8 — 1
12°.....	5.5 — 6	— 80°.....	—
0°.....	3.8 — 4		

Ce seul fait permet de prévoir que l'arsenic jaune est une variété instable. Il se transforme en effet à la lumière, même à -180° (LINCK) et, dans l'obscurité, à toute température supérieure à -65° . D'après LINCK sa vitesse de transformation croît pour les faibles longueurs d'ondes et les températures élevées.

Il cristallise dans le système cubique. (LINCK). ERDMANN et UNRUH observèrent que sa solution sulfocarbonique laisse déposer lentement un précipité rouge, adhérent aux parois du vase et qu'ils considèrent comme une nouvelle variété.

Les récentes déterminations de KOLSCHUTTER assignent à l'arsenic jaune la densité 1.97.

Relations entre les variétés d'arsenic. — Il apparaît donc que trois variétés d'arsenic sont aujourd'hui connues.

204.— STOCK et SIEBERT, Ber. t. XXXVII, p. 4572, 1904. — T. XXXVIII, p. 966, 1905.

205.— FISCHER et SCHRÖTTER, Ber., t. XXXXIII, p. 1444, 1910.

Arsenic gris cristallisé ou « métallique » ($D=5.79$ JOLIBOIS)

Arsenic brun amorphe ou « miroitant » $D=4.79$

Arsenic jaune ($D=1.97$ KOHLSCHUTTER)

Cette dernière, qui est la plus soluble, est pour cela la moins stable. Elle donne rapidement à la température ordinaire de l'arsenic brun avec l'effet thermique suivant (PETERSEN) :



Cette transformation est irréversible.

D'autre part, BETTENDORFF a remarqué que l'arsenic noir amorphe se transforme à 360° en arsenic cristallisé. ENGEL constata que la transformation se produit même avant cette température, pourvu que l'action de la chaleur soit assez prolongée. Cette transformation est aussi irréversible. Le fait qu'elle se produit à des températures différentes, avec des vitesses différentes, appuie ce fait, en montrant que l'arsenic amorphe est en surfusion cristalline.

JOLIBOIS (206) a repris l'étude des relations entre les trois variétés d'arsenic, afin de connaître leurs zones de stabilité ; dans ce but, il a déterminé les courbes d'échauffement de l'arsenic obtenu dans diverses conditions. Il observa les faits suivants :

1° L'arsenic gris ne subit pas de transformation jusqu'à sa fusion. Il est donc toujours stable à l'état solide, ce qui appuie l'idée déjà exprimée qu'aucune des deux autres espèces n'aura, en cet état, de zone de stabilité.

2° L'arsenic préparé soit chimiquement, soit en condensant des vapeurs à basse température, mais au-dessus de zéro, fournit toujours un dégagement de chaleur à l'échauffement, vers $276-285^{\circ}$. L'arsenic amorphe que donnent ces procédés est toujours le même, ce qui confirme le fait découvert par ENGEL. La densité est 4.79. La transformation en arsenic gris, de densité 5.79 est irréversible : on n'observe aucun phénomène dans la courbe de refroidissement.

Il est donc évident que l'arsenic amorphe est métastable à la température ordinaire : il acquiert vers 280° une vitesse sensible de transformation, et cette vitesse croît rapidement avec la température. Le fait d'ailleurs que la transformation de l'arsenic amorphe en arsenic métallique dégage de la chaleur montre que cette variété est en surfusion cristalline. La chaleur spécifique de l'arsenic amorphe instable (0.0758) est plus faible que celle de l'arsenic gris (0.0830). (BETTENDORFF et WÜLLNER) (207).

3° La fusion de l'arsenic ne pourrait, d'après LANDOLT, se produire que sous pression. GUNTZ et BRONIEWSKY (208) ont observé à 500° un ramollissement et une liquéfaction progressive. JOLIBOIS a pu fondre l'arsenic gris sous pression. Il a vu se former à 800° un liquide opaque, devenant jaune par élévation de température. D'après cet auteur, ce liquide jaune serait la forme stable de l'arsenic jaune solide.

En résumé, une seule variété d'arsenic est stable à l'état solide. La variété amorphe et l'arsenic jaune y sont métastables et ne peuvent être pratiquement obtenus que par trempe de vapeurs.

D'après ERDMANN et UNRUH, et J. MEYER (209), l'arsenic jaune serait tétratômique, comme la vapeur. Celui-ci considère que les trois variétés sont en rapport de polymorphie, ce qui le conduit à admettre pour l'arsenic brun et l'arsenic gris la même molécule As^4 .

ANTIMOINE.

L'antimoine se présente sous forme d'un solide blanc bleuâtre fondant à $630^{\circ}6$ et bouillant vers 1300° . Il est très stable. Différentes modifications allotropiques ont été décrites. Leurs caractères très particuliers exigent pour chacune une étude spéciale.

207.— BETTENDORFF et WÜLLNER, Ann. Ch. Phys. (4), t. XIV, p. 476, 1868.

208.— GUNTZ et BRONIEWSKY, Bull. Soc. Ch. (4), t. I, p. 977, 1907.

209.— J. MEYER, Z. El., t. IX, p. 147, 1903.

Antimoine explosif. — L'électrolyse de solutions acides de chlorure, bromure et iodure d'antimoine, fournit des dépôts amorphes d'un blanc d'argent. GORE (210), qui les vit le premier, leur reconnut la densité 5.74-5.83. L'antimoine ainsi obtenu est explosif et il se transforme par déflagration en antimoine ordinaire. L'étude de ce produit a été faite en détails par de nombreux auteurs. BOTTGER (211) reconnut qu'un halogène est nécessaire à sa préparation et qu'il en retient toujours de 3 à 8 % L'explosion se produit vers 200°. GORE (212), puis BOTTGER et GORE (212) admirent qu'il constitue une combinaison $\text{Sb} - \text{SbCl}_3$. PFEIFFER (214) retrouva ces faits et il reconnut, ainsi que POPPER (215), que la concentration en acide chlorhydrique n'influe pas sur sa formation. BERTRAND (216) observa que si la solution renferme du chlorhydrate d'ammoniaque, l'antimoine explosif ne se produit pas. PEBAL et JAHN (217) mesurèrent sa chaleur spécifique, différente de celle de l'antimoine ordinaire.

En somme, la véritable nature de ce produit est très mal connue. COHEN et ses élèves (218) ont repris l'étude complète de sa formation. Ils ont recherché l'influence de la température, de la composition des solutions, de la densité du courant. Une solution contenant moins de 10 % de chlorure d'antimoine donne un produit non explosif. Un fait remarquable observé par ces auteurs est que, pour une quantité d'électricité donnée, on obtient plus d'antimoine que ne le voudrait la loi de FARADAY. Tout se passe comme si « l'équivalent électrochimique de l'antimoine croissait avec la con-

210.— GORE, Phil. Mag. (4), t. IX, p. 73, 1855.

211.— BÖTTGER, Pogg. Ann., t. LXXXVII, p. 334, 1856. — T. CIV, p. 292, 1858.

212.— GORE, J. Chem. Soc, t. I, p. 365, 1863.

213.— BÖTTGER et GORE, Lieb. Ann., t. CVIII, p. 245, 1858.

214.— PFEIFFER, Lieb. Ann., t. CCIX, p. 161, 1881.

215.— POPPER, Lieb. Ann., t. CCXXIII, p. 155, 1886.

216.— BERTRAND, C. R., t. LXXXIII, p. 854, 1876.

217.— PEBAL et JAHN, Wied. Ann., t. XXVII, p. 584, 1886.

218.— COHEN et ses élèves, Z. Ph. Ch., t. XXXVII, p. 1, 1904, — T. L, p. 290, 1904. — T. LII, p. 129, 1905.

centration des solutions en dérivé halogéné. Il est probable que la teneur en halogène du produit croît de même.

Le métal explosé est de l'antimoine ordinaire, comme le montre la chaleur de formation du bromure, identique pour tous deux. La bromuration de l'antimoine explosif, en tenant compte de sa teneur en halogène est telle que, lors de la transformation, 20 calories par gramme sont dégagées. La différence de potentiel entre l'antimoine explosif et l'antimoine ordinaire est à 15° de 19 millivolts. La transformation de l'antimoine explosif en antimoine ordinaire étant irréversible, COHEN et ses élèves concluent à l'existence d'une variété allotropique. J. MEYER (219) appuie cette opinion. Il y aurait, d'après lui, deux modifications A et B formant des solutions solides avec le dérivé halogéné. (En fait l'antimoine explosif ne cède rien aux dissolvants). La transformation de ces solutions solides l'une dans l'autre serait monotrope, comme celle des deux variétés. Cette interprétation a encore besoin d'être justifiée avant d'être admise.

Antimoine amorphe. — HÉRARD (220), chauffant de l'antimoine au rouge sombre dans un courant d'azote a obtenu, en condensant les vapeurs, une poudre grise et tenue, de densité 6.22, et fondant à 614°. L'antimoine ordinaire a pour densité 6.67, et il fond à 632°. La présence d'azote étant nécessaire, l'auteur admet qu'il se forme transitoirement un azoture, et que le produit qu'il obtient est une variété nouvelle. STOCK et SIEBERT (221) ont montré qu'il contient toujours de l'oxyde. COHEN et OLIE (222) ont repris l'étude de sa préparation et montré qu'avec de l'azote pur, il ne se produit plus.

Il est évident qu'il ne s'agit pas ici de modification allotropique.

219.— J. MEYER, Samml. Vort., t. XV, p. 96, 1909.

220.— HÉRARD, C. R., t. CVII, p. 420, 1888.

221.— STOCK et SIEBERT, Ber., t. XXXVIII, p. 3837, 1905.

222.— COHEN et OLIE, Z. Ph. Ch., t. LXI, p. 588, 1908.

223.— STOCK et GUTTMANN, Ber., t. XXXVII, p. 885, 1904.

Antimoine jaune.— STOCK et GUTTMANN (223), les premiers, ont obtenu une variété nouvelle d'antimoine, sur la nature de laquelle aucun doute ne saurait exister. Elle correspond au phosphore blanc et à l'arsenic jaune.

LINCK (224) avait indiqué que la vapeur d'antimoine, verte selon lui, jaune d'après STOCK, devait correspondre à une forme solide cubique. STOCK obtint en effet de l'antimoine jaune en faisant agir à -90° l'air ou l'oxygène sur l'hydrogène antimonié SbH^3 . Les rendements sont d'ailleurs fort mauvais, et ce corps nouveau a, pour cette raison, été peu étudié. Un centimètre cube d'hydrogène antimonié liquide en donne seulement quelques milligrammes. En raison de son instabilité, l'antimoine jaune est un peu soluble dans le sulfure de carbone. STOCK (225) ne conclut pas de ses expériences s'il est cristallisé ou amorphe.

Antimoine noir.— Lorsque la température s'élève au-dessus de -80° , la vitesse de décomposition de la variété jaune s'accélère; à -50° , elle est très sensible. Il semble d'après STOCK se former, non la modification ordinaire, mais une forme noire, de densité 5.3, comme on l'observe pour l'arsenic. STOCK et SIEBERT voient là une variété nouvelle. Toutefois, STOCK, GOMOLKA et HEYNEMANN (226) ont observé, suivant le cas, plusieurs espèces de cet antimoine noir. Par élévation de température, toutes se transforment en antimoine ordinaire.

Nous avons observé un caractère absolument identique pour l'arsenic, mais l'étude des courbes d'échauffement et de refroidissement n'a pas été faite ici. Il convient de ne pas considérer ces variétés noires comme des variétés d'antimoine, tant qu'une étude plus complète de leurs propriétés n'aura pas été faite.

Conclusions.— Il résulte de ce que nous venons d'exposer que peu de faits certains et définitifs ont été apportés

224.— LINCK, Z. An. Ch., t. LVI, p. 393, 1908.

225.— STOCK, Ber., t. XXXXI, p. 250, 1908.

226.— STOCK, GOMOLKA et HEYNEMANN, Ber., t. XL, p. 532, 1907.

pour rendre compte de l'allotropie de l'antimoine. En éliminant l'antimoine explosif et l'antimoine amorphe qu'on ne peut considérer comme des variétés, il reste l'antimoine jaune, correspondant au phosphore blanc et à l'arsenic jaune : il a été peu étudié, mais on doit le considérer avec certitude comme une variété allotropique.

Quant à l'antimoine noir, qui correspondrait à l'arsenic amorphe, un examen attentif est nécessaire avant de l'assimiler à une modification nouvelle.

CARBONE.

Bibliographie générale :

H. MOISSAN, Traité de chimie minérale. Le four électrique, 1897.

Le CHATELIER, Leçons sur le carbone, Paris 1908.

ESCARD, Le carbone, DUNOD et PINAT, 1906.

L'allotropie du carbone est, de toutes les questions de ce genre, la plus passionnante, celle qui a suscité, plus ou moins directement, le plus de recherches. Le carbone se présente sous trois états différents : le diamant, le graphite et le carbone amorphe. L'étude de leurs relations est des plus intéressantes, car elle conduit à celle de la reproduction du diamant. C'est surtout avec cette arrière-pensée que beaucoup de travaux ont été entrepris. Il faut avouer que les résultats obtenus sur ce sujet n'ont encore été jusqu'à ce jour que des succès de laboratoire, et que le problème reste pratiquement posé.

Nous avons exposé au début de ce travail l'historique complet de l'allotropie du carbone : nous ne reviendrons pas ici sur cette question si longtemps controversée.

Il serait d'autre part intéressant de retracer les conditions suivant lesquelles le graphite et le carbone amorphe prennent naissance dans la nature et au laboratoire. Cette énumération a été faite par MOISSAN dans son traité de chimie minérale. Nous ne pourrions, dans le cadre que nous nous sommes tracé, que résumer ce qui a été dit, ce qui ne

serait d'aucun intérêt, Nous n'envisagerons donc que l'étude des relations entre les variétés allotropiques, pour laquelle des découvertes importantes ont été récemment faites.

Pour rapporter les faits acquis, nous envisagerons tout d'abord quelques propriétés intéressantes à comparer pour chaque espèce, afin d'établir les relations de stabilité des trois modifications. Nous étudierons ensuite les tentatives successivement faites pour reproduire le diamant, en nous efforçant de coordonner les conclusions acquises avec les résultats théoriques établis précédemment.

Définition des variétés de carbone.

Le diamant est du carbone pur. Sa densité est 3,5. A côté du diamant transparent, on trouve des échantillons plus ou moins impurs, puis le boort, d'un gris plus ou moins foncé, translucide et à cristallisation confuse, et le carbonado ou diamant noir, en morceaux arrondis, formés de cristaux plus ou moins enchevêtrés.

Le diamant est caractérisé par sa grande dureté, son indice de réfraction très élevé, et sa résistance à certains agents chimiques qui attaquent le graphite et le carbone amorphe. Le graphite possède une dureté très faible : son aspect varie avec son origine : il peut renfermer jusqu'à 12 % d'impuretés, et dans ces conditions, sa densité varie de 1,8 à 2,6. LE CHATELIER et WOLOGDINE (227) ont montré qu'après purification et compression pour expulser les gaz occlus, la densité est constante : 2,255. Le graphite traité à 60° par un mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique anhydre donne, comme l'observa BRODIE, des produits jaunes appelés oxydes graphitiques ; le carbone amorphe se dissout complètement dans ces conditions ; le diamant reste inaltéré. Les oxydes graphitiques déflagrent par élévation de température et donnent des acides pyrographitiques. BERTHELOT (227^b)

227.— LE CHATELIER et WOLOGDINE, C. R., t. CVL, p. 49, 1908.

227 bis.— BERTHELOT, C. R., t. CX, p. 106, 1890.

228.— II. MOISSAN. Le four électrique, Steinheil, 1897.

et MOISSAN (228) ont donné à cette réaction une importance capitale dans l'étude du carbone.

Les graphites naturels et artificiels renferment toujours des quantités variables d'hydrogène, parfois des traces très faibles. MOISSAN a fait une étude très complète de cette variété.

Enfin, sur les carbones amorphes, les faits connus sont loin d'être définitifs. Ces produits sont le plus souvent très impurs, ils renferment toujours des hydrocarbures, de l'eau, du graphite, ce qui fait que leurs propriétés sont très variables. Ils semblent, comme l'a observé BERTHELOT (229), être des termes différents de condensation, produits par polymérisations successives de molécules sur elles-mêmes, le carbone pur étant en quelque sorte un état limite. Le même fait décrit par MOISSAN pour le graphite doit être ramené à la même cause. Les carbones amorphes renferment toujours des quantités importantes de matières étrangères, et les essais tentés pour obtenir à froid, c'est-à-dire aussi peu condensé que possible, le carbone amorphe à l'état de pureté ont toujours été peu satisfaisants.

Lorsqu'on tente de décomposer un corps carboné, sulfure de carbone, acide carbonique, carbonates, par un métal, la grande chaleur dégagée donne un produit mal défini. MOISSAN a tenté de libérer le carbone à très basse température, dans des réactions très lentes ; il n'a jamais pu obtenir un produit pur, autrement que par chauffage, ce qui provoque des polymérisations modifiant toutes les propriétés. Le CHATELIER et WOLOGDINE (230) cherchant si l'état du carbone amorphe est défini, ont observé de même qu'il est ici particulièrement difficile d'éliminer les impuretés : en faisant subir aux différents échantillons les mêmes traitements qu'au graphite, la densité se place aux environs de 1,8 mais sans une fixité rigoureuse. Il ressort de là que, dans l'état actuel de nos connaissances, on ne peut pas considérer le carbone

229.— M. BERTHELOT, C. R., t. CX, p. 101, 1890.

230.— LE CHATELIER et WOLOGDINE, C. R., t. CXXXXVIII, p. 1715, 1909.

amorphe comme une variété dont la nature soit rigoureusement précisée.

Les trois variétés possèdent des propriétés chimiques très différentes, sur lesquelles nous n'insisterons pas, leur comparaison n'apportant aucun fait important pour le point de vue considéré. Les actions les plus étudiées sont celles de l'oxygène : (MOISSAN, MANVILLE) (231), de l'acide iodhydrique. (DITTE 232), Le carbone amorphe est le plus attaquable, puis le graphite et le diamant.

Recherche des conditions de stabilité des espèces.

Les trois variétés connues peuvent être conservées indéfiniment à la température ordinaire, sans que l'on observe aucune transformation de l'une d'elles. Conformément aux idées que nous avons exposées, deux sont cependant métastables : il importe donc tout d'abord de rechercher laquelle est stable. On peut étudier dans ce but l'action d'énergies étrangères susceptible de détruire les faux équilibres.

Un diamant placé dans un tube de CROOKES (233) se recouvre d'un enduit noir très adhérent, que H. MOISSAN (234) a reconnu être du graphite. L'action de certains agents physiques a été étudiée : les rayons cathodiques (235) lui donnent une teinte brune plus ou moins foncée, disparaissant à une température de 300° (il se formerait du charbon d'après PARSONS), les rayons X et les rayons émis par le radium (236) une teinte jaune. D'après CROOKES (237) et BECQUEREL (238) cette dernière action donnerait une coloration bleue.

231.— MANVILLE, J. Ch. Ph., t. V, p. 302, 1907.

232.— DITTE, Thèse, 1870.

233.— CROOKES, Chem. N., t. LXXIV, p. 39, 1896.

234.— H. MOISSAN, C. R., t. CXXIV, p. 653, 1897.

235.— SACERDOTE, C. R., CIL, p. 993, 1909.

PARSONS et SWINTON, Proc. Roy. Soc. (A), t. LXXX, p. 184, 1908.

236.— MEYÈRE, C. R., t. CIL, p. 994, 1909.

237.— CROOKES, Proc. Roy. Soc. (A), t. LXXIV, p. 47, 1904.

238.— BECQUEREL, Le Génie civil, oct. 1905.

Action de la chaleur sur le diamant. — L'action de la chaleur sur le diamant a donné lieu à un très grand nombre de recherches (239) : certains faits apportés par différents auteurs semblent contradictoires. On a observé depuis longtemps que le diamant fortement chauffé prend une teinte noire qui, selon les cas, est du charbon ou du graphite (239^b). Dans toutes les réactions qui libèrent du carbone, il semble que le graphite se produit à des températures plus élevées. En présence d'iode, la formation de graphite se fait à plus basse température d'après BERTHELOT (240).

JACQUELAIN et surtout H. MOISSAN ont démontré d'une façon indiscutable que le diamant chauffé à la température de l'arc électrique se transforme en graphite. D'après celui-ci, si l'on chauffe à 2.000° des diamants entourés de charbon de sucre, on observe la formation d'une couche noire très adhérente, disparaissant dans le mélange $\text{ClO}^3\text{K} - \text{AzO}^3\text{H}$: il ne se forme jamais de graphite dans ces conditions. Récemment VOGEL et TAMMANN (241) ont repris cette question et ils ont observé que des diamants protégés par du silicate de chaux noircissent légèrement après 24 heures à 1000°. Ils ont attribué le fait à la formation de graphite, sans d'ailleurs, en apporter la preuve. Enfin, d'après DÆLTER (242), on pourrait chauffer du diamant à 2.500° sans le transformer pourvu qu'il soit à l'abri de toute trace d'oxygène ou d'acide carbonique. Cet auteur tend à remettre en doute la stabilité du graphite à haute température : ses expériences ne lui permettent pas une telle affirmation. D'autres ont observé avant lui que parfois le diamant fortement chauffé ne se transformait pas du tout s'il était parfaitement à l'abri de l'air : ROSE, VON SCHROTTER... Il semble bien pour cela que l'acide carbonique joue un rôle dans la transformation : son action est peut-être comparable à celle d'un catalyseur, qui abaisse la

239.— Voir historique complet : DÆLTER, *Monatsh.* t. XXXII, p. 275, 1911.

240.— BERTHELOT, *Ann. Ch. Phys.* (4), t. XIX, p. 422, 1870.

BERTHELOT, *Ann.*, *Ch. Phys.* (7), t. XXIX, p. 441, 1903.

241.— VOGEL et TAMMANN, *Z. Ph. Ch.*, t. LXIX, p. 598, 1909.

242.— DÆLTER, *Monatsh.* t. XXXII, p. 275, 1911.

température où l'espèce cesse d'être métastable. Les expériences de H. MOISSAN ne laissent aucun doute sur l'instabilité du diamant à la température de l'arc électrique, en présence de l'air, et sur son infusibilité dans les conditions de ses expériences. Toutes les variétés de carbone amorphe fournissent d'ailleurs aussi du graphite au four électrique, ainsi que l'observa ce savant et plus tard ARSEM (243).

Densité. — La densité du diamant étant plus élevée que celle des autres variétés, on a cru pouvoir en conclure parfois qu'il devait être stable à basse température. On sait cependant que certains corps fondent avec diminution de volume; le carbone est fort probablement de ce nombre : dans ce cas on observe que le point de fusion s'abaisse quand la pression croît : c'est ce que LUDWIG (244) a constaté, ainsi que nous allons le voir. On ignore d'ailleurs comment varient les coefficients de compressibilité et de dilatation avec la pression et la température, ce qui permettrait d'apprécier le changement de volume à une température quelconque. Les déterminations des dilatations faites par FIZEAU (245) ne sont pas assez nombreuses pour établir des courbes étendues.

Des recherches récentes de COHEN et OLIE (246) montrent que l'écart des densités du diamant et du graphite reste constant entre -164° et $+18^{\circ}$.

Fusibilité. — Les expériences très nettes de H. MOISSAN ont montré que le carbone ne se liquéfie pas au four électrique. D'après lui, il ne pourrait fondre que sous des pressions élevées. Tous les cas où l'on a observé la fusion doivent être rapportés à l'influence de certaines impuretés facilement fusibles comme la silice et l'anhydride borique.

La température du pôle positif de l'arc est constante et indépendante de l'intensité du courant. Comme l'a fait re-

243.— ARSEM, J. Ind. Engin. Chem., t. III, p. 799, 1911.

244.— LUDWIG, Z. El., t. VIII, 273, 1902. — Chem. Z., t. XXVI, p. 677, 1902.

245.— FIZEAU, Ann. Ch. Phys. (4), t. VIII, p. 334, 1866.

246.— COHEN et OLIE, Z. Ph. Ch., t. LXXI, p. 385, 1910.

marquer LE CHATELIER (247), cette température est, ou bien celle de fusion, ou bien celle d'ébullition du carbone. Il serait facile de le savoir en la mesurant sous pression réduite, qui dans ce dernier cas doit l'abaisser considérablement.

LUDWIG (224) a cherché à fondre le carbone sous des pressions considérables. Il constata que l'augmentation de pression abaisse le point de fusion (A). Il opéra de la façon suivante : sous une pression de 1800 atmosphères d'hydrogène, il plaça deux charbons à angle droit et fit passer un courant électrique. Il observa des interruptions de courant qu'il attribua à la formation de diamant non conducteur de l'électricité (B). Sous 1500 atmosphères, le diamant serait d'après lui stable, vers le rouge incandescent, ne reprenant la forme graphite qu'au dessous de cette pression. Le carbone amorphe se convertit d'abord en graphite, puis en diamant, et de plus il y aurait « différentes périodes d'apparition du graphite ». Celui que donne le carbone fondu aurait une forme cristalline différente de celle que nous connaissons ; elle serait en apparence cubique. Cet aspect se retrouve d'ailleurs dans le graphite des météorites et des mines de diamant, et semble être une pseudomorphose du diamant.

En trempant la masse fondue sous pression avec de la vapeur d'eau, elle-même fortement comprimée, on obtiendrait, d'après LUDWIG, des cristaux extrêmement petits qui seraient du diamant. Aucune analyse n'a d'ailleurs été publiée.

A.— Ce fait peut expliquer pourquoi le diamant renferme parfois des matières carbonées disparaissant à la température d'ébullition du cadmium, ce qui prouverait d'après FRIEDEL, qu'il n'a pu se former à température élevée (Bull. Soc. chim. [2]t. 41, p. 100). Il est très admissible que, sous une pression suffisante, il se soit formé à des températures assez basses pour que les matières organiques soient stables.

B.— En fait, comme l'a observé DÆLTER (Monatsh. t. 32, p. 275, 1911), si le diamant n'est pas conducteur à 20°, il le devient lorsque la température croît et à 1150°, il l'est très nettement. Il est cependant encore beaucoup plus résistant que le graphite.

247.— LE CHATELIER, C. R., t. CXVI, p. 687, 1910.

Enfin, LA ROSA (248), pense avoir fondu du carbone dans l'arc et avoir obtenu par trempe des cristaux présentant certains caractères du diamant. Les charbons employés renfermaient 0,048 % de cendres, et pas de silice, ce qui exclut la formation possible de siliciure de carbone.

Il n'a pas non plus donné d'analyse des cristaux qu'il croit être du diamant. Il a montré que l'échauffement d'un fil de charbon par passage du courant électrique (effet Joule) ne produit pas la fusion, mais simplement une courbure de la tige de carbone traitée. Selon WATTS et MENDENHALL (249), cette courbure serait due, non à un commencement de fusion, mais à une plasticité croissant progressivement. Certains phénomènes observés par LA ROSA à la surface des baguettes seraient dûs à une condensation de vapeurs de carbone et non à une fusion.

CROOKES (250) a calculé approximativement par des analogies les température et pression critiques du carbone. Il en a déduit que la fusion doit se produire à 4400° sous une pression de 16 atm.

Vaporisation.— Le carbone est volatil à la température de l'arc électrique. Observée par DESPRETZ (251), la vaporisation fut démontrée par la belle expérience de BERTHELOT sur la synthèse de l'acétylène, et par MOISSAN qui mit en évidence la formation des vapeurs en les combinant à des vapeurs de silicium pour former du siliciure de carbone. Cette vaporisation se fait sans apparence de liquéfaction à la pression ordinaire. La spectroscopie permet d'ailleurs de l'observer très facilement. La condensation des vapeurs produites au four électrique donne toujours du graphite.

VIOLE (252) a calculé d'après la quantité de chaleur

248.— LA ROSA, *Gazetta Chim. It.*, t. XXXIX (2), p. 468, 1909.

249.— WATTS et MENDENHALL, *Ann. der Physik.* (4), t. XXXV, p. 783, 1911.

250.— CROOKES, *Proc. Roy. Soc.*, (A), t. LXXVI, p. 458, 1904.

251.— DESPRETZ, *C. R.*, t. XXVIII, p. 755, 1849. — *T. XXIX*, p. 48, 545, 709, 1849.

252.— VIOLE, *C. R.*, t. CXV, p. 1273, 1892. — *T. CXX*, p. 868, 1825.

absorbée par 1 gr. de graphite entre 0° et la température d'ébullition, et d'autre part la courbe partiellement connue des chaleurs spécifiques, que la température d'ébullition était voisine de 3600°. BERTHELOT (253) a montré, par l'étude du dépôt qui se produit lentement à l'intérieur des lampes à incandescence, que le carbone possède au rouge blanc « 1200°—1500° » une tension de vapeur qui est très faible. Sa condensation donne ici du carbone amorphe.

Il serait extrêmement important de connaître à une même température les tensions des diverses variétés de carbone, la plus élevée devant être celle de la variété la moins stable. SCHENK et HELLER (254) ont cherché à établir leurs valeurs *relatives*, en déterminant la variation avec la température des équilibres C, CO, CO₂, Fe, FeO, et en prenant pour C tantôt du diamant, tantôt du graphite ou du carbone amorphe. Les courbes tracées sont respectivement proportionnelles aux courbes de tension de vapeur des trois variétés. SMITS (255) a montré que pour le carbone amorphe et le diamant qui sont instables, les valeurs observées étaient probablement un peu faibles. D'après ces courbes, le graphite serait seul stable, même à basse température. Sa tension de vapeur serait constamment plus faible que celle du carbone amorphe, elle-même plus faible que celle du diamant.

Chaleurs de transformation. — Il est important de connaître les chaleurs de combinaison des diverses variétés, leur différence représentant les chaleurs latentes de transformation.

Après FABRE et SILBERMANN (256), BERTHELOT et PETIT (257) ont déterminé les chaleurs de combustion du carbone amorphe du graphite et du diamant, en les brûlant en présence

253.— M. BERTHELOT, C. R., t. CXXXVII, p. 589, 1903.

254.— SCHENK et HELLER, Ber., t. XXXV, p. 2139, 1905.

255.— SMITS, Ber., t. XXXVIII, p. 4027, 1905.

256.— FABRE et SILBERMANN, Ann. Ch. Phys. (3), t. XXXIV, p. 357, 1852.

257.— BERTHELOT et PETIT, Ann. Ch. Phys. (6), t. XVIII, p. 65, 1889.

de naphthaline dans l'oxygène comprimé à 25 atm. Les nombres trouvés fournissent les résultats suivants :

$$\begin{array}{lcl} \text{Carbone amorphe} & = & \text{graphite} + 2 \text{ Cal } 84 \\ \text{Graphite} & = & \text{diamant} + 0 \text{ Cal } 50 \end{array}$$

On voit que ce dernier écart est très faible. ROTH et WALLASCH (258) ont récemment obtenu des résultats différents. Ils ont réalisé leurs combustions dans l'huile de paraffine, et les chiffres trouvés sont les suivants, par gramme :

$$\begin{array}{lcl} \text{Diamant. } 7869 \pm 3 \text{ gr. cal., soit pour C} = 12: & 94 \text{ Cal } 43 \\ \text{Graphite. } 7854 \pm 1 & - & - & 94 \text{ Cal } 25 \end{array}$$

Les valeurs trouvées dans la combustion du diamant sont les mêmes que celles de BERTHELOT et PETIT, si l'on tient compte de la chaleur de combustion de la naphthaline aujourd'hui admise ($7869 \pm 2c$). Celles trouvées pour le graphite sont différentes de celles de ces dernières, même en faisant cette correction.

La chaleur de transformation serait donc par atome de carbone.

$$\text{Diamant} = \text{Graphite} + 0 \text{ Cal } 18$$

D'après cette dernière relation, le diamant se formerait aux dépens du graphite avec absorption de chaleur.

Chaleurs spécifiques. — Cette dernière considération est très importante à examiner, car on peut en conclure que par une élévation convenable de température le graphite pourra se transformer en diamant.

Or, nous savons que l'effet thermique varie avec la température, et d'une quantité égale à la variation de la différence des chaleurs spécifiques des deux variétés, dans le même intervalle. Si l'on considère les courbes des chaleurs spécifiques du diamant et du graphite, en fonction de la température, on constate qu'elles convergent l'une vers l'autre.

Nous les avons tracées l'une par rapport à l'autre, d'après les déterminations les plus récentes (259) : on observe nette-

258.— ROTH et WALLASCH, Ber., t. XXXVI, p. 896, 1913.

259.— Recueil de Constantes de la Soc. Franç. de Physique, 1913.

ment la convergence : Il semble qu'à partir d'une certaine température la différence entre les chaleurs spécifiques s'annulant, l'effet thermique devient invariable.

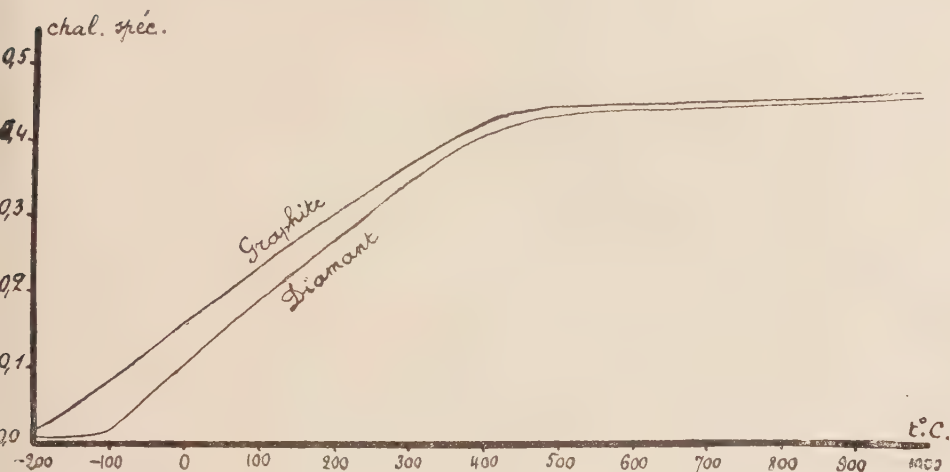


FIGURE 20. — Courbes des chaleurs spécifiques du diamant et du graphite.

L'affirmation de NERNST (260) d'après laquelle l'effet thermique pourrait changer de signe est évidemment trop hardie. Il n'y a même aucune raison apparente pour que les courbes se coupent. L'écart ne tend pas à s'annuler à haute température ; voici les chiffres de WEBER (261) :

Températures	0°	800°	950°
Graphite.....	0.445	0.454	0.467
Diamant.....	0.441	0.449	0.459
Différence...	0.004	0.005	0.008

L'étude des chaleurs spécifiques du carbone est intéressante à un autre point de vue, car ce métalloïde n'obéit pas à la loi de DULONG et PETIT. Les courbes montrent qu'il y a accroissement proportionnel à la température. Le carbone

260.— NERNST, Chimie Gén., t. II, p. 223, 1912.

261.— WEBER, Ann. Ch. Phys. (5), t. VII, 138, 1876.

continue pour cette raison à faire exception à la règle, comme d'ailleurs le bore, ainsi qu'il résulte des déterminations de H. MOISSAN et H. GAUTIER.

Tous les faits que nous venons d'exposer permettent de poser les quelques points suivants :

1° Le carbone amorphe et le diamant sont instables à la température de 3.500°, à la pression normale, en présence de l'air ; le graphite est seul stable dans ces conditions.

2° La fusion du carbone peut-être réalisée avec une pression suffisante : elle se produit avec diminution de volume et absorption de chaleur. Tout porte à croire, sans que des preuves certaines aient pu en être apportées, que le carbone fondu peut dans des conditions d'expérience données, cristalliser dans la forme diamant.

3° Cette conclusion est en outre appuyée par ce fait que le diamant se forme aux dépens du graphite avec absorption de chaleur : il est donc stable à température plus élevée que ce dernier.

On peut chercher à se rendre compte d'après cela, en appliquant la formule de CLAPEYRON, de l'influence de la pression sur la température de transformation. En supposant celle-ci à 3873° absolus, et en utilisant les données physiques connues :

Différence de volume spécifique du graphite et du diamant : $v' - v = - 0^{\text{cc}}1577$
 Effet thermique par gramme (ROOT et WALLASCH) = 15 cal

la formule connue devient, en prenant pour unités le gramme et la petite calorie.

$$DT = - \frac{3.873 \times 0.1577 \times 1.000}{15 \times 42.500} = - 0^{\circ}958.$$

pour une différence de pression de 1 kilogr.

On voit que l'abaissement du point de transformation est rapide. Toutefois, on doit se rappeler que, pour établir cette formule, on substitue à une dérivée un rapport d'accroissement finis. A mesure que la température s'abaisse, le rapport $\frac{dT}{dp}$ proportionnel à la température s'abaisse avec elle.

Le problème du diamant a soulevé de nombreuses discussions. Beaucoup de théories ont été proposées pour expliquer les faits connus.

Quelques auteurs : ROOZEBOOM, TAMMANN (262), ont même établi un diagramme d'état du carbone. Nous avons vu l'incertitude où l'on se trouve sur la place d'un point quelconque de transformation : il est prématuré de tracer une courbe d'équilibre, quelle qu'elle soit.

L'étude des conditions naturelles de la formation des variétés et celle des essais tentés pour retrouver ces faits dans le laboratoire vont être cependant intéressants à rapprocher de ces quelques conclusions théoriques.

Etat naturel du diamant.

On trouve dans la nature les trois variétés de carbone. Le diamant se présente en cristaux d'apparence cubique à formes courbes ; la raison de cette courbure est inconnue. Les faces portent parfois des stries dont certaines sont parallèles : DAUBRÉE a pu les reproduire par frottement d'un cristal l'un contre l'autre. On observe en outre des impressions, des cavités et des inclusions : celles-ci peuvent être solides (crapauds) ; oxydes métalliques, or, substances charbonneuses, parfois même peut-être matières organiques. Le diamant étant actif sur la lumière polarisée n'est pas cubique ; selon MALLARD, il serait rhomboédrique. Le graphite, d'apparence hexagonale, est clinorhombique.

Le diamant se rencontre dans l'Inde et au Brésil (262^b) dans le lit des rivières, dans des terrains d'alluvions plus ou moins anciens, et parfois dans des roches qui dans certains cas sont peut-être la roche-mère. C'est surtout la découverte des gisements du Cap qui a jeté quelque lumière sur la formation naturelle du diamant. On l'y trouve dans une roche bleuissant à l'air, appelée pour cela « terre bleue » et formant de grandes masses circulaires, coniques ou réniformes, enfoncées norma-

262.— Samml Vort., t. XV, p. 99, 1909.

262 *bis*.— DE BOYET, Ann. des Mines (8), t. V, p. 465, 1884.

lement dans le sol. Ce sont de véritables cheminées d'un diamètre de 20 à 450 mètres. Celle de KIMBERLEY (263) a les parois inclinées, et se rétrécit en profondeur. On observe des stries sur ces parois, ce qui atteste nettement un frottement des deux roches, donc une poussée verticale. Parfois il n'y a pas contact; on trouve des poches contenant des hydrocarbures. Les types de diamant varient d'une mine à l'autre. Il y a enrichissement en profondeur pour certaines mines.

On trouve le plus souvent le diamant en fragments, sans que l'on puisse jamais les raccorder. De plus, certains éclatent brusquement à l'air libre. Cela prouve que la roche mère a subi d'importants déplacements depuis que le diamant a pris naissance. On trouve à côté de lui du carbonado, des diamants microscopiques et de nombreuses espèces minéralogiques.

Théories de la formation naturelle du diamant. — Les théories les plus diverses ont été proposées pour rendre compte des faits observés. Nous n'insisterons que sur celles qui ont trouvé, partiellement au moins, une confirmation expérimentale. Certains considèrent le diamant comme ayant une origine végétale, et ayant passé transitoirement par l'état mou : rien ne le prouve jusqu'ici. L'hypothèse d'une origine minérale a rallié plus de suffrages. Des opinions différentes ont été proposées par DESPRETZ, CHANCOURTOIS (264), WERTH (265)... Pour celui-ci le diamant est la forme stable à très haute température; il s'est formé, non au sein d'une solution, mais par solidification; il a cristallisé sous pression, puis a été refroidi rapidement. Enfin il a pris naissance en présence d'hydrogène plus ou moins carboné.

Ces idées ont été plus ou moins adoptées par les géologues. La plupart admettent aujourd'hui l'origine profonde, c'est-à-dire la formation sous pression : c'est l'opinion de Stanislas

263.— MOULLE, Ann. des Mines (8), t. VII, p. 247, 1885.

264.— CHANCOURTOIS, C. R., t. LXIII, p. 22, 1866.

265.— WERTH, C. R., t. CXVI, p. 323, 1893.

MEUNIER. C'est aussi celle de mineurs expérimentés comme le directeur de KIMBERLEY (267).

Les météorites. — Outre les mines terrestres de diamant, les météorites renferment aussi le précieux minéral. On y trouve en outre du carbonado, du graphite cristallisé dans des formes d'apparence cubique, probablement formées par pseudomorphose aux dépens du diamant. FRIEDEL a trouvé dans un fragment particulièrement riche jusque 0 gr. 35 de diamant noir pour 3 gr. MOISSAN y décela le diamant incolore. C'était la première fois qu'on le trouvait dans une roche où certainement il avait pris naissance. D'ailleurs toutes les météorites n'en renferment pas.

FRIEDEL (265^b) montra la présence de diamant dans la météorite de Canon Diablo que MOISSAN (266) a particulièrement étudiée. Celui-ci y a trouvé du fer, du nickel, du soufre, du phosphore, du carbone, des traces de cobalt, de silicium et de magnésium.

Tentatives de reproduction du diamant,

De nombreuses tentatives furent faites pour reproduire le diamant, les auteurs s'inspirant de théories plus ou moins empiriques. GANNAL (268) le premier pensa avoir obtenu du diamant par l'action lente et prolongée du phosphore sur le sulfure de carbone, LIONNET (269) par celle d'une pile or-étain sur du sulfure de carbone, DESPRETZ (251) par la vaporisation du carbone dans l'arc, HANNAY (270) et MASKELYNE (271) par l'action du sodium sur les hydrocarbures sous pression. Toutes ces expériences dont les résultats publiés étaient dou-

265 bis. — FRIEDEL, C. R., t. CXV, p. 1037, 1892.

266. — MOISSAN, C. R., t. CXVI, p. 288, 1893. — T. CXXXIX, p. 773, 1904.

267. — GARDNER WILLIAMS, Centr., t. XVII, p. 1610, 1905.

268. — GANNAL, Ann. Ch. Phys., t. XXXIX, p. 324, 1828.

269. — LIONNET, C. R., t. LXIII, p. 213, 1866.

270. — HANNAY, Chem. N., t. XXXXI, p. 106, 1880.

271. — MASKELYNE, Chem. N., t. XXXXI, p. 97, 1880.

teux n'ont jamais pu être reproduites par H. MOISSAN. MARSDEN (272) dit avoir obtenu du diamant en saturant de carbone un lingot d'argent et en le laissant ensuite refroidir lentement. Il trouva en outre dans la masse du graphite, du carbone amorphe et des diamants noirs. Il ne donna pas d'analyse de son produit. Quelques essais de BERTHELOT (273) et de FRIEDEL (274) n'ont pas donné de résultat décisif.

C'est H. MOISSAN le premier qui put obtenir artificiellement des diamants transparents, microscopiques il est vrai, mais dont il put cependant donner des analyses. Après une longue série de recherches méthodiques sur les gisements naturels, sur la nature des météorites et sur la solubilité du carbone dans différents métaux, il put obtenir un résultat incontestable.

Il saturait de carbone une masse de fer au four électrique, et refroidissait brusquement le creuset en le plongeant dans de l'eau. Il trouva, après élimination du fer et des corps solubles dans les acides, du graphite, du diamant noir et transparent.

La combustion de ces derniers permit de les identifier d'une façon certaine. Voici quelques-unes de ces analyses :

	Matière brûlée	Acide carbon. recueilli	Théorie p ^r C.
Diamants noirs	0,006	0,023	0,022
— transparents	0,013	0,0496	0,0476
— —	0,0057	0,0205	0,0209

MOISSAN (275) observa que les résultats obtenus étaient meilleurs en faisant en sorte que la masse de fonte saturée de carbone fut entourée d'un pellicule de fer doux. La fonte par refroidissement augmente de volume, de sorte qu'elle se trouvait soumise dans ses expériences à une très forte pression. Cette interprétation a reçu la confirmation de nouvelles expériences faites par d'autres expérimentateurs.

272.— MARSDEN, J. Chem. Soc., t. XL, p. 682, 1881.

273.— BERTHELOT, C. R., t. CXVI, p. 226, 1893.

274.— FRIEDEL, C. R., t. CXVI, p. 224, 1893.

275.— MOISSAN, C. R., t. CXVI, p. 218, 1893. — T. CXL, p. 185, 1905.

MOISSAN (277) a observé en outre que la présence dans la fonte de petites quantités de silicium facilite la mise en liberté du carbone sous la forme de diamant.

MAJORANA (276) obtint aussi des diamants en chauffant du carbone à la température de l'arc et en le comprimant brusquement par le choc d'une masse solide violemment lancée comme un boulet de canon, par une importante charge de poudre.

THRELFALL (278) a essayé de chauffer du graphite fortement comprimé dans un cylindre d'acier pour le fondre. Il n'a pas observé de fusion et cependant au cours de la compression, la masse de graphite s'est déplacée : elle a flué, par suite probablement de ramolissement. On ne trouve d'ailleurs pas trace de diamant après l'opération.

Une autre série de faits intéressants se rattachent à la découverte de diamants dans l'acier faite pour la première fois par ROSSEL (279). On sait, en effet, que les aciers durs sont obtenus par refroidissement brusque. On y a trouvé des cristaux mesurant 0 mm. 5. Ces faits observés souvent confirment d'une façon remarquable les expériences de MOISSAN.

De même CROOKES (280), employant l'explosion réalisée par NOBLE dans un cylindre d'acier, qui donne, d'après ce dernier, 8.000 atm. et 5.400°, obtint un corps qui présentait tous les caractères du diamant microscopique.

Certains auteurs disent avoir trouvé aussi des diamants dans les hauts fourneaux : LÉO FRANCK (281), JOHANNSEN (282), NEUMANN (283) ; FLEIZNER (284), s'appuyant sur des considérations théoriques a nié ce fait ; il en aurait trouvé

276.— MAJORANA, Atti Acad. Lincei, t. V, p. 141, 1896.

CLAUDE, La nature (2), p. 90, 1898.

277.— MOISSAN, C. R., t. CXL, p. 277, 1905.

278.— THRELFALL, J. Chem., Soc., t. LXXXIII, p. 1333, 1908.

279.— ROSSEL, C. R., t. CXXIII, p. 113, 1896.

280.— CROOKES, Proc. Roy. Soc., A, t. LXXVI, p. 458.

281.— LEO FRANCK, Stahl und Eisen, t. XVI, p. 585.

282.— JOHANNSEN, Stahl und Eisen, t. XXIX, p. 348, 1909.

283.— NEUMANN, Stahl und Eisen, t. XXIX, p. 906, 1909.

dans les scories seulement (285). Ce résultat est à rapprocher des essais de FRIEDLÄNDER (285) et de HASSLINGER (286) qui pensent avoir préparé du diamant par fusion du carbone dans des silicates fondus.

Dans des ordres d'idées différents, des tentatives diverses ont été faites. ROUSSEAU (288) pense que l'action d'un courant électrique sur l'acétylène, en décomposant celui-ci, libère du carbone sous la forme diamant, à la pression atmosphérique. Il n'a pas donné d'analyse. Récemment VON BOLTON (289), en faisant agir de l'amalgame de sodium sur des hydrocarbures pense avoir dégagé du carbone qui aurait fait grossir des grains microscopiques de diamant préalablement placés dans la préparation. Il ne donne non plus aucune analyse.

On peut être frappé de la variété des expériences faites et de l'heureux résultat de beaucoup d'entre elles, cependant très dissemblables. Les auteurs, pour affirmer la formation du diamant, se sont toujours, sauf MOISSAN, contentés de retrouver deux caractères : la dureté et la cristallisation en octaèdres. Cela n'est point suffisant. De tous ces essais, ceux de MOISSAN ressortent d'une façon indiscutable, par leur importance et leur précision. L'influence accordée par ce savant à la pression concorde parfaitement avec les faits physiques acquis, malheureusement trop peu nombreux (290). Certes, la question reste posée, et si la pression doit jouer un rôle dans sa solution, celle-ci contribuera à nous rendre plus familière une chimie nouvelle, encore peu étudiée, celle des hautes pressions.

A côté cependant de la théorie de la formation du diamant sous l'influence de la pression, une autre hypothèse a été

284.— FLEIZNER, Österr. Zts., t. LVIII, 521, 1910.

285.— FRIEDLÄNDER, Natshr. Redsch, t. XIII, p. 279, 1898.

286.— HASSLINGER, Monastsh., t. XXIII, p. 817, 1902.— T. XXIV, p. 633, 1903.

287.— FLEISZNER, Österr. Zts., t. LVIII, p. 521, 1910.

288.— ROUSSEAU, C. R., t. CXVII, p. 165, 1893.

289.— VON BOLTON, Rev. Gén., Sc., t. XXIII, p. 5, 1912.

290.— KÖNIG, Z. El., t. XII, p. 441, 1906.

faite pour rendre compte des expériences de MOISSAN, et qui mérite une mention. Selon SCHAUM (291), le graphite, le diamant et le carbone amorphe seraient des isomères chimiques. Ils pourraient dès lors former en solution des équilibres constituant un exemple de ce que nous avons vu appeler allotropie dynamique. A l'appui de cette théorie vient ce fait que dans toutes les expériences on trouve à la fois du graphite et du diamant si le refroidissement a été brusque, et seulement du graphite s'il a été lent. Dans ce dernier cas, l'équilibre aurait le temps de se déplacer normalement. Cette idée, qui n'exclut pas l'action de la pression, n'a encore que la valeur d'une hypothèse.

Conclusion. — La recherche des relations précises qui unissent les trois variétés de carbone, si elle a suscité de nombreux travaux, a fourni peu de faits nous rapprochant du but cherché. Cela tient aux températures très élevées qui sont nécessaires pour observer une transformation quelconque du carbone. Il n'est certes pas de corps plus important que ce métalloïde, constituant essentiel de toute molécule organique, et cependant beaucoup de ses propriétés nous sont inconnues. Une application plus complète des lois générales de l'allotropie permettra peut-être un jour de trouver la solution du problème le plus attirant de la chimie minérale.

SILICIUM.

L'existence de variétés allotropiques du silicium a été admise pendant fort longtemps. BERZÉLIUS (292), le premier, décrit plusieurs formes différentes : le silicium amorphe, actif et passif ; DEVILLE (293) décrit le silicium graphitoïde et le silicium octaédrique. Les deux premiers sont identiques (silicium amorphe), ainsi que les deux derniers (silicium cristallisé).

291. — SCHAUM, Die arten der Isomerie, Marburg, p. 55, 1897.

292. — BERZÉLIUS, Traité de Chimie, 2^e éd., t. I, p. 308, 1845.

293. — DEVILLE, Ann. Ch. Phys. (3), t. XLIX, p. 62, 1857.

Silicium amorphe. — On obtient du silicium amorphe en réduisant par des métaux, soit des composés hydrogénés, soit la silice ou des silicates. C'est une poudre de couleur marron, et de densité 2.35. MOISSAN et SMILES (294) ont obtenu en décomposant le silicoéthane par l'étincelle électrique, de longs filaments laineux, moins foncés que le silicium amorphe ordinaire : il ne faut voir là, semble-t-il, que les effets d'une plus grande division de la masse.

Le silicium amorphe, chauffé à l'abri de l'air, se transforme en silicium « graphitoïde ». TROOST et HAUTEFEUILLE (295) ont constaté que cette transformation libérait 8 Cal. r.

Silicium cristallisé. — Si on libère le silicium en présence d'un métal comme l'aluminium et le zinc qui le dissolvent, on trouve après refroidissement du silicium cristallisé. DEVILLE et CARON (296) ont fait réagir dans ce but le sodium sur le fluosilicate de potasse en présence de zinc, et l'aluminium sur le fluorure double de silicium et de potassium. Les cristaux obtenus semblent très différents par leur forme extérieure. DEVILLE avait appelé octaédrique le silicium obtenu par le premier procédé, graphitoïde le second. En réalité tous deux sont cubiques, et dérivés de l'octaèdre par des modifications différentes. Ils sont donc identiques. Leur densité est la même : 2.49.

Silicium soluble dans l'acide fluorhydrique. — Le silicium amorphe préparé à basse température est soluble dans l'acide fluorhydrique, mais il perd cette propriété si on le chauffe fortement. De même, facilement altérable à l'air, au moment de sa préparation, il devient beaucoup plus résistant à l'action de l'oxygène après un chauffage prolongé. BERZÉLIUS a obtenu un produit soluble qu'il a appelé actif pour le distinguer. VIGOUROUX (297) a montré depuis qu'il n'était pas pur et qu'il devait renfermer de l'hydrogène.

294. — MOISSAN et SMILES, C. R., t. CXXXIV, p. 1552, 1902.

295. — TROOST et HAUTEFEUILLE, Ann. Ch. Phys. (5), t. IX, p. 70, 1876.

296. — DEVILLE et CARON, Ann. Ch. Phys. (3), t. LXIII, p. 26, 1861.

297. — VIGOUROUX, Ann. Ch. Phys. (7), t. XII, p. 9, 1897.

MOISSAN et SIEMENS (298), par dissolution du silicium dans l'argent, ont obtenu des cristaux de densité plus faible que le silicium cristallisé ordinaire : 2.42. Ils étaient de plus partiellement solubles dans l'acide fluorhydrique, même après chauffage à 1.200°. Il s'agit fort probablement ici d'une variété allotropique nouvelle de silicium : elle n'a pas été autrement étudiée.

On n'a, en somme, que peu de données sur l'allotropie du silicium.

BORE.

On connaît, comme pour le silicium le bore amorphe et le bore cristallisé. Celui-ci semble pouvoir cristalliser suivant des modes différents. On ne saurait dire s'il s'agit bien ici de variétés allotropiques, aucune relation n'étant connue entre les formes que peut prendre cet élément suivant les traitements qu'il a subis. Nous devons ici encore énumérer simplement les faits connus.

Bore amorphe. — Les produits très impurs obtenus par GAY-LUSSAC et THÉNARD (299), par DEVILLE et WÆHLER (300) et désignés sous le nom de bore amorphe ne présentent plus qu'un intérêt historique. C'est MOISSAN (301), le premier, qui prépara un corps très pur. Il faisait réagir le magnésium sur un excès d'acide borique ; après élimination du borate et du borure de magnésium formé, il obtenait une poudre de couleur marron clair, et de densité 2.45.

Bore cristallisé. — DEVILLE et WÆHLER, en réduisant l'acide borique par l'aluminium à une température très élevée, ont obtenu des cristaux noirs ou jaunes fort durs,

298.— MOISSAN et SIEMENS, C. R., t. CXXXVIII, p. 1299, 1909.

299.— GAY-LUSSAC et THÉNARD, Rech. Phys. Chim., t. I, p. 276, 1811.

300.— DEVILLE et WÆHLER, Ann. Ch. Phys. (3), t. LII, p. 63, 1858.

301.— MOISSAN, Ann. Ch. Phys. (7), t. VI, p. 296, 1895.

impurs, renfermant du carbone et de l'aluminium. HAMPE (302) prépara par une technique un peu différente des cristaux foliacés, rouge sombre, transparents, qui sont monocliniques d'après GRODDECK (303), (densité 2,5345), et des cristaux octogonaux (densité 2,615).

Tous ces produits, renfermant de l'aluminium, ne peuvent être considérés que comme des mélanges de bore et de borures d'aluminium, ainsi que le montra JOLY (304).

302.— HAMPE. Lieb. Ann., t. CLXXXIII, p. 75, 1876.

303.— GRODDECK, Lieb. Ann., t. CLXXXIII, p. 83, 1876.

304.— JOLY, C. R., t. LXXXVII, p. 456, 1883.

Alotropie métallique.

GÉNÉRALITÉS.

Si l'on applique aux métaux, tels que nous les connaissons, la définition précédemment donnée de l'allotropie, il devient bien difficile de ne pas voir très fréquemment des exemples de ce phénomène. En effet, dans le cas particulier de l'allotropie des métaux, il faut user de beaucoup de prudence, car leurs propriétés sont très difficiles à définir. Les grandes difficultés que l'on rencontre pour les obtenir purs, *l'influence souvent disproportionnée sur leurs propriétés de traces de matière étrangère*, font qu'il est rarement possible d'obtenir deux échantillons d'un même métal absolument semblables. Nous avons déjà parlé de leur inertie à la transformation qui fait que leur structure dépend beaucoup des états antérieurs subis ; nous allons voir que l'importance pratique de ce caractère est considérable.

C'est ici que les études métallographiques présentent leur plus grand intérêt. C'est d'ailleurs pour l'observation des métaux qu'elles ont été créées, mais la perfection des techniques aujourd'hui employées est telle que la méthode est susceptible de rendre d'immenses services dans des cas très différents.

Nous allons montrer l'influence sur les propriétés des métaux de petites quantités d'impuretés. Tout d'abord, d'une façon générale, les métaux et surtout les métaux électrolytiques, renferment des gaz occlus ou dissous, dont l'élimination est, en tous cas, fort longue et fort difficile. C'est ainsi, par exemple, que GUICHARD et JOURDAIN (305) ont pu extraire d'un aluminium commercial, 26 cc. de gaz pour 10 gr.

L'influence d'une trace d'un métal étranger change le plus souvent d'une façon considérable, les propriétés du produit envisagé. La charge de rupture varie, par exemple, très rapidement :

	Charge de rupture	Allongement
Fil d'or de 1 mmq de section.....	11 kg.	30 $\frac{0}{0}$
— — — 2 $\frac{0}{100}$ de plomb	6,5	5 $\frac{0}{10}$

De même, la conductibilité électrique du cuivre est rendue trois fois plus petite environ, par l'addition de 1 $\frac{0}{100}$ d'aluminium.

Pour ces raisons, il est en réalité peu de métaux que l'on ait pu étudier avec certitude à l'état de pureté rigoureuse. RENGADÉ (306) et HACKSPILL (307), ont récemment obtenu les métaux alcalins parfaitement purs, par distillation dans le vide ; mais il est évident qu'une telle méthode n'est pas applicable aux métaux peu fusibles, ceux qui présentent précisément le plus grand intérêt pratique : on ne connaît ceux-là qu'à l'état de pureté relative.

Ces constatations suffiraient à rendre souvent bien délicate l'étude de l'allotropie métallique ; mais une autre propriété des corps solides, particulièrement nette chez les métaux, crée souvent des indéterminations difficiles à résoudre : c'est que leur structure dépend beaucoup des actions antérieurement subies.

Ecrouissage et recuit. — La surface polie d'un métal qui vient d'être fondu et refroidi lentement, présente de gros grains cristallins, très bien formés et très nets. Si l'on soumet le métal à une pression énergique par laminage, battage, ou passage à la filière, on l'écroute. Sa structure est alors à grains très fins et toutes ses propriétés ont subi des modifications considérables. Sa dureté a augmenté, ainsi que sa limite d'élasticité, — charge de rupture accrue pour un allongement moindre. HANRIOT (308) a montré que l'écrouis-

306. — RENGADÉ, Thèse, Paris, 1907.

307. — HACKSPILL, Thèse, Paris, 1907.

308. — HANRIOT, C. R., t. CLV, p. 1502, 1912.

sage peut avoir lieu sans modification de la forme extérieure, ni de la structure intérieure de l'alliage ou du métal. Il n'est en rapport qu'avec la compression subie. En faisant agir des pressions de 10.000 kg. par cmq. sur de petits cubes métalliques noyés dans un liquide, on constate que leur dureté s'accroît tout comme s'ils avaient été laminés. En appelant coefficient d'écroutissage le rapport des duretés, après et avant l'opération, on obtient les résultats suivants :

Argent	1,8
Cuivre.....	1,7
Aluminium	1,3
Fer.....	1,1
Zinc.....	1,33

L'écroutissage, souvent réalisé dans la pratique par les efforts mécaniques nécessaires à la production d'un travail quelconque, constitue un état instable que l'on peut aisément faire cesser. Il suffit de réchauffer pendant quelque temps le métal écoui à des températures variant entre 150 et 400°, pour voir se reformer dans la masse des cristaux plus ou moins gros, suivant la température et la durée du recuit (309). Le coefficient d'élasticité diminue alors, ainsi que la dureté. Le recuit fait donc disparaître une partie au moins des effets de l'écroutissage.

Un métal écoui doit d'ailleurs être considéré, à la température ordinaire, comme étant en état instable. La recristallisation se produit spontanément pour le cuivre, l'étain et le zinc, par exemple, ce qui provoque dans ces métaux, de lentes variations de propriétés. COHEN a étudié la transformation spontanée de l'étain fortement écoui; il se produit, dans ce cas, comme d'ailleurs avec le laiton, une cristallisation accompagnée d'une complète désagrégation de la masse. Le même fait a été observé par CHARPY (310), sur des aciers écouis, à 600-700°. Par le recuit lent, il se forme une masse

309.— COHEN, Rev. Mét., t. VII, p. 190, 1910.

F. ROBIN, C. R., t. CLV, p. 585, 716, 1912.

310.— CHARPY, C. R., t. CXVI, p. 1131, 1893.

cristalline à gros grains, qui devient fragile, les parties non écrouies restant inaltérées.

D'après HANRIOT et LAHURE (310 *b.*), la vitesse de recuit croît avec la température. Après 13 heures à 50° le zinc écroui s'est transformé d'une façon sensible.

Selon LE CHATELIER (311), ce phénomène ne peut être observé qu'à partir d'une certaine température. La recristallisation à gros grains donnant un métal très fragile, se développe très lentement en dessous de ce point. On peut expliquer, de cette façon, la désagrégation spontanée d'échantillons d'aluminium fortement écrouis. Pratiquement, on détruit ces états instables par un recuit rapide, à température suffisamment élevée.

« *Etat amorphe* » des métaux (312).— Les expériences de HANRIOT, poussées jusqu'à 10.000 kg., montrent que l'écrouissage peut être réalisé sans déformation. Si l'on soumet une masse métallique à une pression plus considérable encore, on observe des modifications extrêmement curieuses de ses propriétés.

Dans une série de recherches des plus remarquables, KAHLBAUM (313) étudia le phénomène jusqu'à 20.000 atmosphères. Il observa, sous des pressions croissantes, que la densité croît d'abord, par compressibilité, puis qu'elle diminue d'une quantité faible, supérieure cependant aux erreurs possibles des observations. Cette dilatation par compression est un fait très surprenant, qui fut observé sur le cuivre, le plomb, le cadmium, le zinc, l'antimoine, l'or et l'argent. Dans ces expériences, le métal était noyé dans un liquide, de telle sorte que la pression était rigoureusement égale en tous points, et cependant on pouvait observer que leur surface se chagrinait et que leur forme changeait de façon très appréciable.

L'interprétation de telles observations était difficile ;

310 *bis.*— HANRIOT et LAHURE, C. R., t. CLVIII, p. 264, 1914.

311.— LE CHATELIER, Rev. Mét., t. VIII, p. 367, 1911.

312.— GUILLAUME, Rev. Gén. Sc., p. 1005, 1907.

313.— KAHLBAUM, J. Ch. Ph., t. II, p. 537, 1904.

SPRING (314) entreprit de la trouver, en s'efforçant de mettre en évidence des faits nouveaux. Il retrouva tout d'abord les résultats de KAHLBAUM, puis modifia la forme de ses expériences. Il forait un petit trou dans le cylindre où il opérait, de telle sorte que le métal comprimé puisse s'échapper si sa plasticité augmentait. Il obtint ainsi des baguettes flexibles et malléables, dont la structure et les caractères rappelaient peu ceux du métal primitif.

Toutefois, le bismuth faisait exception à la règle commune : lui seul, sous les pressions les plus élevées, acquérait une densité plus élevée.

SPRING constata que tous les effets de la compression disparaissaient sous l'action de la chaleur.

D'autre part, BEILBY (315) étudia les effets d'actions mécaniques énergiques sur des lames métalliques très minces, et plus précisément les effets du polissage. Il constata que, sur une épaisseur qui est au maximum de quelques millièmes de millimètres, le métal devient pulvérulent, état tout à fait particulier, dont les caractères sont très différents de ceux du métal cristallisé. Il observa des variations des propriétés optiques, électriques, magnétiques et thermochimiques, et il conclut à la production, dans ses expériences, d'une variété allotropique particulière.

Ces expériences se rapprochent très nettement de celles de SPRING. Celui-ci, pour rendre compte de ses observations, émit l'hypothèse que les métaux « flués » qu'il obtenait, étaient à l'« état amorphe », c'est-à-dire qu'ils possédaient un état moléculaire particulier différent de l'état cristallisé. Pour justifier cette opinion, il fallait admettre qu'une sorte de fusion avait été réalisée au cours des expériences. On sait que, lors de la fusion, presque tous les métaux subissent une augmentation de volume, c'est-à-dire une diminution de densité : c'est précisément ce que l'on observe dans les expériences de SPRING. Or, le bismuth fait exception à la loi générale lors de sa fusion : il fait aussi exception en prenant

314.— SPRING, J. Ch. Ph., t. I, p. 593, 1903.

315.— BEILBY, The Electrochem. and Metall., p. 806, 1904.

l'état amorphe. Voici les densités observées pour différents métaux :

	Métal recuit	Métal flué
Plomb.....	11,341	11,335
Etain.....	7,3137	7,3011
Cadmium.....	8,6633	8,656
Argent.....	10,2696	10,248
Bismuth.....	9,8354	9,852

SPRING remarqua, de plus, qu'une force électromotrice de contact existe entre les deux variétés d'un même métal. Il trouva par exemple pour le :

Plomb.....	0 v. 00012
Etain.....	0 v. 00011
Cadmium.....	0 v. 00020
Argent.....	0 v. 00098
Bismuth.....	0 v. 00385

Avec les quatre premiers, l'électrode fluée était anode, cathode avec le bismuth ; et pour cette propriété encore, nous voyons celui-ci s'écarter du principe général.

Ces propriétés montrent qu'il s'agit d'une transformation importante de la matière, d'un véritable changement d'état.

POTASSIUM. — SODIUM.

Aucun de ces métaux ne présente de modification allotropique. TAMMANN (316) ayant étudié la variation de leur point de fusion avec la pression, nous donnerons ses résultats qui concordent parfaitement avec la loi de Clapeyron ; pour tous deux, le point de fusion croît en même temps que la pression.

$$\text{Potassium } dV = 0,029 \frac{dT}{dp} \begin{cases} \text{calculé} & 0,0143. \\ \text{trouvé} & 0,0146. \end{cases}$$

$$\text{Sodium } dV = 0,029 \frac{dT}{dp} \begin{cases} \text{calculé} & 0,0079. \\ \text{trouvé} & 0,0076. \end{cases}$$

316.— TAMMANN, Krist. und Schmelzen, p. 245, 247, 1903.
Wied. Ann., t. LXVIII, p. 636, 1899.

ZINC.

NICKLÈS (317), le premier, considéra que le zinc était dimorphe : il cristallise normalement en prismes hexagonaux, mais parfois, d'après lui, on pourrait observer la formation de cristaux cubiques. ROSE (318) contesta ces conclusions. LAURENT et HOLMES (319) signalèrent l'existence du zinc cristallisé en prismes à base rhombe. Il convient de remarquer que leur produit renfermait 3 à 4 % de fer.

L'étude des propriétés du zinc montre bien que ce métal doit être susceptible de transformation. Ses propriétés sont en effet très différentes, suivant qu'on l'obtient à partir du zinc liquide par refroidissement lent ou par trempe. Sa cassure est brillante, lamellaire dans le premier cas, grisâtre et grenue dans le second.

KALISCHER (320) observa, le premier, des anomalies dans la courbe de la conductibilité électrique. LE CHATELIER (321) montra qu'il se produit, vers 350°, un brusqué changement d'allure, caractéristique d'une modification allotropique. En effet, LASCHITSCHENKO (322) détermina les courbes de refroidissement du zinc. Il chauffait le métal dans un tube de quartz, qui ne subit pas de modification de structure par variation de température, et il observa ainsi, à 340-350°, une absorption de chaleur rapide. Cette donnée de l'analyse thermique appuie très nettement la conclusion de LE CHATELIER.

Il y a donc deux variétés de zinc se transformant par voie réversible vers 350°. A part le point fixe déterminé comme nous venons de le voir, on ne connaît rien de leurs relations et de leurs différentes propriétés.

317.— NICKLÈS, *Ann. Ch. Phys.* (3), t. XXII, p. 37, 1848.

318.— ROSE, *Pogg. Ann.*, t. LXXXV, p. 292, 1852.

319.— LAURENT et HOLMES, *Ann. Ch. Phys.* (2), t. LX, p. 333, 1835.

320.— KALISCHER, *Ber.*, t. XIV, p. 2747, 1881.

321.— LE CHATELIER, *C. R.*, t. CXI, p. 454, 1890.

322.— LASTSCHENKO, *Journ. Russ. Ph. Ch. Ges.*, t. VL, p. 552, 1913.

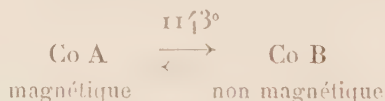
ALUMINIUM.

La résistance électrique de l'aluminium croît régulièrement avec la température, d'après LE CHATELIER (321). On ne connaît pas de modification allotropique de ce métal.

COBALT.

PIONCHON (323) observa que la chaleur spécifique du cobalt subit, vers 900°, une brusque variation.

BECQUEREL (324) remarqua, après lui, que le cobalt, qui est magnétique, perd cette propriété à une température qu'il ne mesura pas, mais qu'il considère comme très supérieure à 600°. GÜRTLER et TAMMANN (325) étudièrent soigneusement cette transformation magnétique qui se place à 1143°. Il y a donc, d'après eux, deux variétés allotropiques de cobalt, se transformant l'une dans l'autre par voie réversible. Elles correspondent aux deux variétés de nickel : les deux modifications stables à haute température sont isomorphes. La variété stable à basse température est seule magnétique. Lors de la transformation, l'équilibre suivant se réalise :



JOUKOF (325^b) a récemment observé un faible effet thermique, correspondant à cette transformation magnétique, vers 985°.

NICKEL.

L'étude des variations de propriétés du nickel avec la température a suscité de nombreuses recherches. Leur concordance satisfaisante permet de les réunir en tableau :

323.— PIONCHON, Ann. Ch. Phys. (6), t. XI, p. 33, 1887.

324.— BECQUEREL, Ann. Ch. Phys. (5), t. XVI, p. 227, 1879.

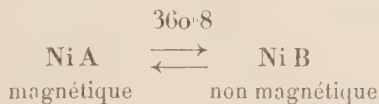
325.— GÜRTLER et TAMMANN, Z. An. Ch., t. LV, p. 205, 1905.

Propriété étudiée	Point de variation observé	Auteur
Chaleur spécifique.....	230-400	PIONCHON (323)
Propriétés magnétiques.....	vers 400	BECQUEREL (324)
Propriétés magnétiques.....	vers 350	THOMLINSON (326)
Coefficient de dilatation.....	} 340	LE CHATELIER (327)
Propriétés magnétiques.....		
Charge de rupture.....	vers 300	—
Propriétés magnétiques.....	vers 350	P. CURIE (328)
Propriétés magnétiques.....	500	MULLER (329)

GÜRTLER et TAMMANN (325), au cours d'une série de recherches sur les alliages, ont de même observé la perte du magnétisme du nickel à 330°. Il y a donc deux variétés de nickel. L'une est stable à basse température et magnétique ; l'autre n'est stable qu'au-dessus de 330°.

BAIKOV (330) a trouvé le point de transformation magnétique à 340°. En étudiant, en outre, la courbe de refroidissement du nickel pur avec un pyromètre différentiel, il a trouvé une transformation à 360°8.

Il admet, à ce point d'équilibre :



Ainsi que l'observa LE CHATELIER, la perte des propriétés magnétiques ne se fait pas brusquement à un point rigoureusement fixe. Il y a une variation lente, à l'échauffement comme au refroidissement. Nous avons vu que c'est de cette observation que l'on est parti pour créer la notion d'allotropie dynamique. Nous avons particulièrement étudié cette question sur laquelle nous ne voulons pas revenir ici.

D'après JOUKOF (325^b), des mesures précises ne permettent

325^b.— JOUKOF, J. Soc. Phys. Ch. R., t. 40, p. 1748, 1908.

326.— THOMLINSON, Chem. N., t. LVII, p. 90, 178, 1888.

327.— LE CHATELIER, C. R., t. CX, p. 283, 1890. — Génie civil, t. XIX, p. 110, 1891.

328.— P. CURIE, Ann. Ch. Phys. (7), t. V, p. 391, 1895.

329.— MÜLLER, Z. El., t. XVI, p. 687, 1909.

330.— BAIKOV, J. Soc. Phys. Ch. Russ., t. XXXXII, p. 1380, 1910.

pas d'observer d'absorption de chaleur entre 180° et 600° . La transformation magnétique du nickel se réalise donc avec un effet thermique nul.

L'existence d'une variété de nickel stable à température élevée peut avoir des conséquences importantes relativement aux utilisations de ce métal. C'est ainsi que l'on a tenté de construire des fours à résistance électrique en utilisant des fils de nickel. On a dû constater que ceux-ci deviennent cassants à haute température. L'influence de l'air ou d'une impureté quelconque peut jouer un rôle dans ce phénomène que COHEN (331) regarde cependant comme dû à l'apparition de la modification B. LE CHATELIER observa que la charge de rupture d'un fil de nickel, constante jusqu'à 300° , décroît ensuite rapidement, ce qui peut appuyer l'interprétation de COHEN.

FER.

L'étude de l'allotropie du fer présente, au point de vue pratique, une importance considérable. On sait depuis longtemps que le fer et l'acier acquièrent par trempe des propriétés nouvelles : la dureté s'accroît considérablement et la plupart des propriétés mécaniques subissent d'importantes modifications. La raison de ces curieux phénomènes est longtemps restée inconnue, et l'explication en a été donnée pour la première fois lorsque des idées nouvelles sur l'allotropie des éléments furent établies et que des méthodes nouvelles d'investigation permirent d'étudier au microscope la constitution des métaux et des alliages.

GORE (332) avait observé depuis longtemps qu'un fil de fer qui se refroidit à partir du rouge-clair possède un coefficient de dilatation très variable. Sa longueur diminue d'abord, s'accroît vers le rouge sombre et diminue ensuite régulièrement. BARRETT (333) observa le même fait et le suivant qui est très frappant. En opérant dans l'obscurité, lorsque

331.— COHEN, Z. El., t. XVI, p. 686, 1909.

332.— GORE, Proc. Roy. Soc., t. XVII, p. 260, 1869.

333.— BARRETT, Phil. Mag., t. IV, p. 46, 1872. — BRINELL, Jerkontorets Ann., 1885.

vers le rouge-sombre la longueur s'accroît, on voit la température du fil remonter très sensiblement. C'est à ce phénomène que l'on donne le nom de *recalcescence*. Ces expériences furent confirmées par BRINELL (333).

Il semble donc se produire des modifications moléculaires dans le fer par variation de température. TAIT et BAUR (334) d'autre part ont observé des irrégularités dans la valeur du pouvoir thermoélectrique. PIONCHON (335) pour expliquer ces phénomènes fit des mesures thermiques précises. Il détermina les chaleurs spécifiques à différentes températures et il observa deux absorptions anormales de chaleur, l'une entre 660 et 720° (2°,97 pour 56 gr. de fer), l'autre entre 1.000 et 1.050°.

C'est alors que OSMOND (336) entreprit une étude très remarquable de l'allotropie du fer. Il étudia le refroidissement du fer pur obtenu par électrolyse. Il put observer un arrêt vers 880°, et un ralentissement progressif à partir de 750°, avec deux maxima, le premier entre 637° et 720°, le second entre 708° et 702°. Il admit l'existence de deux variétés de fer, l'une A, d'une faible dureté stable à froid, l'autre B stable aux températures élevées, plus dure et fragile. La première est l'un des constituants de l'acier recuit, la seconde mêlée de fer A est l'un des constituants des aciers trempés ou écrouis.

D'après OSMOND, la température 890° est seule un point de transformation, les anomalies observées vers 750° devant être attribuées à la fin du premier phénomène retardé par la présence de carbone.

Entre 890° et 750° les deux variétés semblent coexister. ROBERT AUSTEN (337) en effet en opérant sur du fer très pur ne retrouva que le premier point d'arrêt.

A la suite de ces études, de nombreuses recherches furent

334.— TAIT et BAUR, *Ann. der Phys. u. Ch.*, t. CLII, p. 427, 1874.

335.— PIONCHON, *Ann. Ch. Phys.* (6), t. XI, p. 33, 1887.

336.— OSMOND, *Transformations du fer et de l'acier*, Paris, 1888.

337.— R. AUSTEN, *Introduction to the study of Metallurgy*, Londres, 1910.

entreprises dans la voie tracée par OSMOND. Voici les phénomènes les plus nets qui aient été observés :

Propriété étudiée	Point de variation.	Auteur,
Courbe d'échauffement.....	890°	OSMOND.
Coefficient de dilatation....	900°	LE CHATELIER (338).
Propriétés magnétiques.....	nulles au-dessus de 860. Par refroidissement elles paraissent, à peu près à cette température	{ id.
Conductibilité électrique....	820-850°	id.
Propriétés magnétiques.....	s'atténuent à partir de 770° disparaissent vers 900°	{ CURIE (339).

Nous savons que, pour OSMOND, il n'existe que deux variétés allotropiques de fer avec point de transformation réversible à 890°. Or les propriétés magnétiques commencent à s'atténuer bien avant cette température. Cette observation doit être interprétée par l'existence de trois modifications d'après de nombreux auteurs parmi lesquels nous citerons GOVERN et MERGER (340) par exemple :

- Fer α au-dessous de 770°.
- β entre 770° et 900°.
- γ au-dessus de 900°.

TAMMANN (341) a précisément calculé d'après les expériences des auteurs qui l'ont devancé l'influence de la pression sur les points de transformation du fer. Il suppose un triple point entre les trois variétés à 770°, sous la pression de 12.000 kilog. Le passage de la modification α à la modification β se fait en effet avec une augmentation de volume ; la transformation $\beta \longrightarrow \gamma$ avec une diminution de volume. Les deux courbes doivent donc converger.

Or, le passage du fer α au fer β n'est sensible que par des variations de propriétés magnétiques. OSMOND et CARTAUD

338.— LE CHATELIER, C. R. l. CN., p. 283, 1890. — T. CXL, p. 445, 1890. — T. CXXIX, p. 279, 331, 497, 1898.

339.— CURIE, Ann. Ch. Phys. (7), t. V, p. 405, 1895.

340.— GOVERN et MERGER, Met. Aaschen, t. VII, p. 307.

341.— TAMMANN, Z. an. Ch. t. XXXVII, p. 448, 1903.

(342) conclurent de leurs études métallographiques que toutes deux ont la même forme cristalline. Le fer γ est seul différent. D'autre part ROSENHAIM et HUMPHREY (343) observèrent une augmentation rapide de la dureté dans la zone de température où le fer β serait stable.

L'existence du second point de transformation est donc douteuse. Il n'y a pas assez de concordance entre les températures critiques observées pour qu'une conclusion s'impose. WEISS et FOEX (344), reprenant l'étude des variations de propriétés magnétiques avec la température, constatèrent en effet que, si ces propriétés diminuent d'une façon appréciable bien avant 900°, c'est à cette dernière température que la transformation magnétique principale se produit : ces expériences confirment celles de CURIE.

Il ne semble pas, pour cette raison, y avoir un second point critique, et l'opinion d'OSMOND doit être de nouveau prise en considération, aujourd'hui que nous sommes en possession de faits plus nombreux.

CHARPY et GRENET (345), ont repris l'étude des dilatations du fer, et les courbes obtenues avec des fers aussi peu carburés que possible, sont conformes à la figure 12. Il n'y a qu'un point de transition brusque : 890°. On observe, avant ce point, une variation continue de propriétés qui peut s'interpréter par la présence de deux variétés en solution.

BENEDICKS (346) a adopté cette manière de voir en reprenant l'idée d'OSMOND, d'après qui il n'existe que deux variétés : α et γ . Le fer β ne serait qu'une solution solide de fer γ dans le fer α . La netteté de la transformation au dessus de 890°, montre que le fer γ ne dissout pas le fer α . A l'appui de cette explication, vient ce fait que les formes cristallines

342.— OSMOND et CARTAUD, Ann. Mines (9), t. XVII, p. 110. — T. XVIII, p. 113, 1900—C. R., t. CXXXXII, p. 1530. — T. CXXXXIII, p. 44, 1906.

343.— ROSENHAIM et HUMPHREY, Proc. Roy. Soc., (A) t. LXXXIII, p. 200, 1909.

344.— WEISS et FOEX, Arch. Sc. Ph. Nat. (4), t. XXXI, p. 5.

345.— CHARPY et GRENET, Bull. Soc. Encour., t. CIV, p. 464, 1903.

346.— BENEDICKS, Rev. Mét. (Extraits), n° 2, p. 11, 1913.

de α et de β sont les mêmes ; tous les phénomènes de lentes variations de propriétés observés trouvent de plus une interprétation naturelle.

Il est fort difficile d'obtenir du fer pur, surtout exempt de carbone, et l'influence de cette impureté est ici très importante. Nous avons vu que OSMOND avait constaté que la présence de carbone ou d'un autre élément étranger, retarde la transformation. AUSTEN, opérant sur du fer pur, n'observa aucune anomalie autre que celle qui se produit normalement à 890°.

La conclusion de BENEDICKS, qui rend compte des faits connus, peut être admise (347) ; il faut cependant remarquer qu'elle s'appuie sur l'hypothèse intéressante, mais encore incomplètement justifiée, que deux formes allotropiques d'un même corps simple peuvent former des solutions solides en équilibre. La lenteur observée dans la transformation magnétique du nickel et du cobalt est à rapprocher de celle du fer. Nous avons, dans un chapitre précédent, étudié ces phénomènes qui rentrent parmi les exemples d'allotropie dynamique.

Conclusion.— En résumé, on peut admettre aujourd'hui que deux variétés allotropiques du fer existent certainement ; la variété α , stable à basse température, constitue la ferrite, elle cristallise dans des formes voisines du cube, avec des facettes modifiant les arêtes. Cet aspect se retrouve absolument dans la solution solide β . Quant à la variété γ , stable au dessus de 890°, ses formes cristallines sont des combinaisons du cube et de l'octaèdre.

Elle est plus dure que la ferrite et paramagnétique.

La connaissance des variétés allotropiques du fer apporte une contribution précieuse à l'étude des aciers dont ils sont très souvent les constituants.

Le fer α se trouve à l'état de ferrite dans les aciers extradoux, à côté de la perlite ; à l'état de solution solide avec la cémentite (perlite : eutectique ferrite-cémentite), dans les aciers durs formés de cémentite et de perlite, dans les fontes grises (graphite et perlite) et les fontes blanches (cémentite

347.— LE CHATELIER, C. R., t. CXXIX, p. 279, 1899.

et perlite). Les aciers trempés renferment de l'austénite qui est une solution solide fer γ -carbone, non magnétique, et de la martensite, magnétique, qui est une solution solide fer α -carbone. On voit que l'action de la trempe qui accroît considérablement la dureté, est due à ce fait que le fer γ est amené à la température ordinaire, où il est métastable.

THALLIUM.

WÉRIGNY, LEWKOJEFF et TAMMANN (348), en étudiant l'influence de la température sur la vitesse d'écoulement du thallium, ont observé une augmentation brusque à 180°. Il se forme, d'après eux, une variété allotropique. Cette interprétation, qui n'a pas été justifiée par l'étude d'autres propriétés, est très vraisemblable. L'étain, en effet, a montré aux mêmes auteurs une diminution rapide de la vitesse d'écoulement à 200°, et des expériences récentes ont montré qu'il s'agit bien d'un point de transformation allotropique.

BISMUTH.

Le bismuth est l'un des corps peu nombreux dont la fusion s'opère avec diminution de volume. La densité du liquide est, pour cette raison, plus élevée que celle du solide, et la formule de CLAPEYRON permet de prévoir que, sous des pressions croissantes, la température de fusion doit s'abaisser. C'est en effet ce que TAMMANN (349) a observé. La variation du point de fusion avec la pression concorde très bien avec celle que prévoit la théorie :

$$dV = -0,0034 \frac{dT}{dp} \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{calculé} & - 0,0033 \\ \text{trouvé} & - 0,0039 \end{array} \right.$$

D'autre part, la densité du métal fondu présente une densité anormale avec maximum vers 270° (LUDEKING (350),

348.— WÉRIGNY, LEWKOJEFF et TAMMANN, *Drüd. Ann.*, t. X, p. 647, 1903.

349.— TAMMANN, *Z. An. Ch.*, t. XL, p. 53, 1904.

350.— LUDEKING, *Wied. Ann.*, t. XXXIV, p. 21, 1888.

VINCENTINI (351), MARX (352), TRIBE (353), KAYSER (354), TÖPLER (355).

A l'état solide, l'existence de modifications allotropiques a été longtemps controversée. DEVILLE (356) constata que le bismuth amorphe, obtenu par trempe du bismuth liquide, possède une densité 9,68, plus faible que celle du bismuth cristallisé : 9,93.

D'autre part, SPRING (357), en soumettant du bismuth à une pression de 6.000 kgr., obtint un bloc identique à ceux que donne la fusion. D'après SCHEERER et MARCHAND (358) FRIEDEL (359), la densité semble diminuer quand la pression croît. Nous avons étudié, au début de ce chapitre, les effets de pressions voisines de 20.000 kgr., réalisés par SPRING (314).

HÉRARD (360) avait obtenu, en distillant du bismuth dans un courant d'azote, une poussière amorphe dont les constantes physiques différaient de celles du bismuth ordinaire. COHEN et OLIE (361) ont montré qu'en employant de l'azote pur, on n'observe rien de semblable. De plus, le bismuth employé par HÉRARD, et qu'il supposait pur, fondait à 247° au lieu de 270°.

THIBAUT (362) a décrit une variété de bismuth pyrophorique, obtenue en décomposant dans le vide à 350°, du melate de bismuth. Le produit obtenu renferme du carbone.

LINCK (363), d'autre part, a émis l'hypothèse que la vapeur de bismuth avait une molécule différente de celle du bismuth

- 351.— VINCENTINI, Wied. Ann., t. XI, p. 230, 1887.
- 352.— MARX, Centr., p. 431, 1878.
- 353.— TRIBE, J. Chem. Soc., t. XXI, p. 71, 1868.
- 354.— KAYSER, Ber., t. II, p. 309, 1869.
- 355.— TÖPLER, Wied. Ann., t. LIII, p. 343, 1894.
- 356.— DEVILLE, C. R., t. XL, p. 769, 1855.
- 357.— SPRING, Ann. Ch. Phys. (5), t. XXII, p. 184, 1881.
- 358.— SCHEERER et MARCHAND, J. prakt. Ch., t. XXVII, p. 193, 1842.
- 359.— FRIEDEL, Bull. Soc. Ch., t. XL, p. 526, 1883.
- 360.— HÉRARD, C. R., t. CVIII, p. 293, 1889.
- 361.— COHEN et OLIE, Z. Ph. Ch., t. LXI, p. 596, 1908.
- 362.— THIBAUT, Bull. Soc. Ch. (3), t. XXXI, p. 136, 1904.
- 363.— LINCK, Z. an. Ch., t. XXXII, p. 437, 1902. — T. LVI, p. 393, 1907.

métallique. Il doit exister, selon lui, une modification analogue à l'arsenic et à l'antimoine jaunes. En tous cas, elle n'a pas été isolée.

COHEN et MÆSVELD (364) ont récemment montré que le bismuth existe sous deux modifications allotropiques se transformant par voie réversible à 75°. Il y a accroissement notable de volume dans le passage de la variété stable à basse température en la variété stable à haute température. On peut très facilement surpasser le point de transformation sans observer de changement. Lorsque celui-ci se produit, il est d'autant plus rapide que la température est plus élevée au-dessus de 75°. De même, la forme stable au-dessus de ce point peut être amenée très facilement à l'état métastable, à la température ordinaire.

Le bismuth se transformerait donc, d'après ces expériences, en une variété nouvelle :



Les propriétés de la modification B ne sont pas connues, relativement à celles du bismuth ordinaire. Les auteurs font remarquer que les constantes connues du bismuth, à l'exclusion du poids atomique, ont besoin d'être revisées, car elles correspondent à un mélange non défini des deux variétés.

ETAIN.

Différents auteurs ont depuis longtemps signalé que l'étain, soumis à de basses températures se pulvérise partiellement en devenant gris et cristallin. Cette propriété fut décrite déjà par ARISTOTE. Elle fit l'objet, en 1851, d'une communication de ERDMANN (365) à la Société Royale de Leipzig ; cet auteur avait remarqué que de l'étain était spontanément devenu gris et cristallin, FRITZCHE (366), peu après, faisait à Saint-Petersbourg une observation identique, au cours d'un

364.— COHEN et MÆSVELD, Ch. Weekblad t. X, p. 656, 1913.

365.— ERDMANN, J. prakt. Ch. (1), t. LII, p. 428, 1851.

366.— FRITZCHE, Ann. Ch. Phys. (4), t. XXVI, p. 321, 1872.

hiver rigoureux où la température avait atteint -14° . Il put reproduire artificiellement le phénomène à -40° et aussi à quelques degrés au-dessous de zéro, ce qui semblait montrer l'influence des basses températures sur cette transformation si importante, relativement aux applications de l'étain. Des recherches très nombreuses furent entreprises pour en connaître les causes précises et les conditions de reproduction. LEWALD (367) admit que le phénomène se produisait sous l'influence du froid et qu'il était dû à une contraction des couches superficielles ; d'après OUDEMANS (368), l'étain très pur permet seul de l'observer. WALZ et PETRI (369) confirmèrent ces conclusions. La nouvelle modification de l'étain fut revue par SCHERTEL (370) sur des objets antiques retrouvés à la cathédrale de Fribourg. Il lui trouva la densité 5,8 et constata que la compression ou le chauffage à 58° lui rendent la couleur blanche et la densité 5,3 de l'étain ordinaire. Il semble donc y avoir un point de transformation à cette température. Ces observations furent retrouvées par MARKOWNIKOFF (371), EMELJANOW (372), HJELT (373), HÆVELER (374), STOCKMEIER (375), KALISCHER (376).

SCHAUM (377) fit une série d'expériences fort curieuses : alors que FRITZCHE avait pu reproduire artificiellement l'étain gris par refroidissement à -40° , il tenta en vain d'obtenir la transformation à -80° ou à la température de l'air liquide. Il semblait donc y avoir entre les deux observations une grave contradiction et l'influence du froid pouvait être mise en doute.

367.— LEWALD, *Polyt. J. Dingler*, t. CLXXXVI, p. 369, 1870.

368.— OUDEMANS, *L'Institut.*, t. XXXIX, p. 142, 1872.

369.— WALZ, *Jahresb. tech.*, p. 207, 1873.

PETRI, *Wied. Ann.*, t. II, p. 304, 1877.

370.— SCHERTEL, *J. prat. Ch.* (2), t. XIX, p. 322, 1879.

371.— MARKOWNIKOFF, *Bull. Soc. Ch.* (2), t. XXXVII, p. 347, 1882.

372.— EMELJANOW, *Chem. Z.*, t. XIV, p. 145, 1890.

373.— HJELT, *Chem. Z.*, t. XVI, p. 1197, 1892.

374.— HÆVELER, *Chem. Z.*, t. XVI, p. 1339, 1892.

375.— STOCKMEIER, *Centr.* (4), t. VI, p. 409, 1894.

376.— KALISCHER, *Jahresb.*, p. 262, 1882.

377.— SCHAUM, *Lieb. Ann.*, t. CCCVIII, p. 18, 1899.

Pour interpréter l'expérience de FRITZCHE, RAMMELSBERG (378) admettait trois modifications de l'étain, l'étain fondu (D : 7,3), l'étain cristallisé (D : 7), l'étain gris (D : 5,8).

D'autre part WERIGIN, LEWKOJEFF et TAMMANN (379), en étudiant l'influence de la température sur la vitesse d'écoulement de différents métaux, ont observé avec l'étain une anomalie vers 200°. COHEN et GOLDSCHMIDT (380) ont recherché si ce fait ne correspondait pas à un nouveau point de transformation, mais les mesures de dilatation qu'ils effectuèrent ne leur permirent aucune observation permettant cette conclusion. DEGENS (381) reprit ce travail, et utilisant un dilatomètre à air, il put constater qu'une transformation se produit à 160°, sans effet thermique.

D'après cet ensemble de recherches, l'étain semble donc présenter deux points de transformation, l'un à basse température, le second peu avant sa fusion. Certains faits restent cependant inexplicables. Pour en rendre compte, COHEN (382) reprit l'étude complète et systématique de l'allotropie de l'étain. Il montra qu'il y a bien trois variétés à l'état solide : l'étain gris, l'étain blanc quadratique et l'étain orthorhombique. Les zones de stabilité de chacune d'elles sont définies par les données suivantes :

Etain gris (D : 5,8)	↔	Etain quadratique 18° (COHEN)
Etain quadratique (D : 7,28)	↔	Etain orthorhombique 161° (DEGENS)
Etain orthorhombique (D : 9,55)	↔	Etain fondu (D : 6,99) 232°

Le premier point fut fixé d'abord par COHEN à 20° d'après des mesures dilatométriques. J. MEYER et ENGLER (383) trou-

378.— RAMMELSBERG, Ber., t. III, p. 724, 1870.

379.— WERIGNY, LEWKOJEFF et TAMMANN, Drüd. Ann., t. X, p. 647, 1903.

380.— COHEN et GOLDSCHMIDT, Z. Ph. Ch., t. L, p. 225, 1904.

381.— DEGENS, Dissertation, Delft., 1908.

382.— COHEN, Z. Ph., Ch., t. XXX, p. 601, 1899. — T. XXXIII, p. 57, 1900. — T. XXXV, p. 588, 1900. — T. XXXVI, p. 513, 1901. — T. XXXVIII, p. 243, 1904. — T. L, p. 225, 1904.

383.— J. MEYER et ENGLER, Samml. Vort., t. XV, p. 105, 1909.

vèrent $18^{\circ},9$. COHEN trouva plus tard 18° à la suite d'expériences précises.

COHEN a en outre mesuré les vitesses de transformation de l'étain quadratique en étain gris en-dessous de 18° (sursfusion cristalline). Il observa, comme GERNEZ pour le soufre, que la vitesse est pratiquement nulle au point fixe ; elle croît avec l'abaissement de température, est maxima à -48° et décroît ensuite.

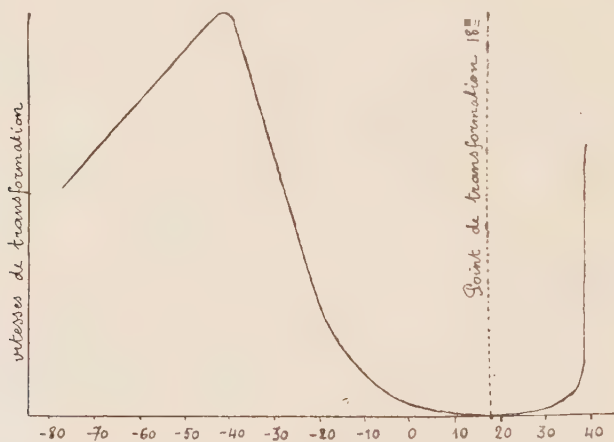


FIGURE 21.

Etain quadratique en sursfusion cristalline.

Etain gris en
surchauffe crist.

Courbe des vitesses de transformation de l'étain. (COHEN).

La courbe explique parfaitement les divergences observées par FRITZCHE et SCHAUM. Le contact d'une solution de chlorure stanneux augmente la vitesse à la manière d'un catalyseur, et déplace vers la droite le maximum de la courbe. De même que pour le soufre, l'influence sur les points fixes des états antérieurement subis par l'échantillon, est considérable. COHEN a en outre mesuré la vitesse de transformation en étain blanc de l'étain gris en surchauffe cristalline : elle croît rapidement avec l'élévation de température, et elle cesse d'être mesurable à 40° .

FARUP (384) a étudié l'influence de traces de différents métaux sur les vitesses de transformation.

384.— FARUP, voir Abegg. Andb. An. Ch. III (2), p. 550, 1909.

Aucune étude de ce genre n'a été faite sur le second point de transformation 161°. Toutefois TRECHMANN et FOULLON (385) ont pu observer l'étain rhombique à l'état métastable, au-dessous de cette température.

La transformation de l'étain blanc en étain gris à basse température, avec émiettement, est connue sous le nom de « peste de l'étain ». On doit y rattacher, d'après COHEN (386), la « maladie des musées » par laquelle on désigne la pulvérisation spontanée des monnaies et des objets d'étain.

D'autres faits apportés par COHEN rendent compte de quelques observations de VON HASSLINGER (387). Celui-ci avait remarqué que des soudures à l'étain, ou une tôle étamée se modifie spontanément et complètement, même au-dessus de 18°. Comme l'étain fondu en se solidifiant prend la forme orthorhombique, il avait supposé que celle-ci pouvait passer le point 161° sans se transformer et se trouvait ainsi à basse température en un état instable. La pulvérisation observée devait être attribuée au passage de la variété orthorhombique en quadratique. D'après COHEN (388), il y a plus simplement transformation lente du métal écroui. Le papier d'étain, la tôle étamée sont toujours en un état métastable, au-dessus de 18° par rapport à l'étain quadratique non écroui, au-dessous de ce point par rapport à l'étain gris non écroui. La recristallisation des métaux est d'ailleurs, comme nous l'avons vu, un fait très général : il ne s'agit pas de modification allotropique, mais de ce que COHEN a appelé la « maladie de l'écrouissage ».

Courbes de transformation de l'étain.

Il est donc bien établi que l'étain peut présenter trois modifications à l'état solide, transformables l'une dans l'autre par voie réversible.

385.— TRECHMANN, Min. Soc. Lond., p. 3, 186, 1880.

FOULLON, Jahrb. der k. k. geolog. Reichs., p. 384, 1884.

386.— COHEN, Z. Ph. Ch., t. LXIII, p. 625, 1908.

387.— VON HASSLINGER, Monatsh, t. XXIX, p. 787, 1908.

388.— COHEN, Rev. Mét., t. VII, p. 240, 1910.

La courbe de fusion de l'étain quadratique, déterminée par TAMMANN (389) montre que le point de fusion croît comme la pression : on voit, en effet, que la transformation se fait avec augmentation de volume. En prenant comme chaleur latente de fusion 14°2 et comme variation de volume 0,0039, la courbe trouvée donne pour $\frac{dT}{dp}$ 0,0022, alors que la formule de Clapeyron conduit à la valeur 0,0033. Sous 3125 atmosphères, le poids de fusion croît de 6°5.

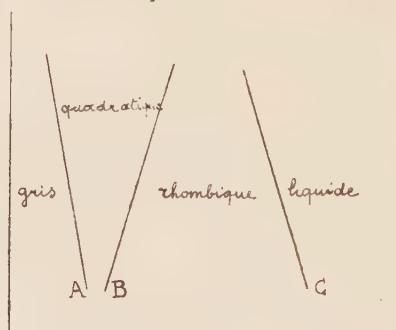


FIGURE 22. — Forme schématique du diagramme d'état de l'étain.

En ne considérant que le sens du phénomène, il est intéressant, dans le cas de l'étain, de se rendre compte de l'allure des courbes de transformation qui n'ont pas été étudiées. Elles ont, en tenant compte des variations de volume, la forme schématisée ci-contre : on peut prévoir un triple point où l'étain blanc, l'étain rhombique et l'étain liquide seront en équilibre. Au-dessus de ce point, la forme rhombique ne sera plus stable.

PLOMB.

De nombreux auteurs ont apporté des faits tendant à faire croire à l'existence de variétés allotropiques de ce métal ; il n'existe en fait aucune preuve certaine.

Par l'électrolyse d'une solution de nitrate de plomb, WOEHLE (390) a obtenu parfois au pôle négatif des cristaux

389. — TAMMANN, Z. An. Ch., t. XL, p. 54, 1904.

390. — WÖHLER, J. prakt. Ch., t. LXXXVII, p. 479, 1862.

rouges : leur formation est capricieuse. Si on les chauffe, ils restent inaltérés jusque 200° puis fondent, et par refroidissement, on n'obtient que du plomb ordinaire. L'acide nitrique les dissout à chaud, le perchlorure de fer les rend instantanément gris. STOLBA (391) n'a pu retrouver ces résultats.

SCHUTZENBERGER (392) obtint par l'électrolyse d'une solution de potasse avec électrode positive de plomb et électrode négative de cuivre, un dépôt de plomb, sur cette dernière ; par exposition à l'air ce plomb métallique se transforme rapidement en oxyde. D'autre part, sous le nom de « pulvérisation des électrodes », BREDIG et HABER (393) ont obtenu en électrolysant une solution d'acide sulfurique à 4 pour mille, avec cathode de plomb et anode de platine, un dépôt noir laineux sur celle-ci. La facile oxydabilité de ce produit le rapproche de celui de SCHUTZENBERGER.

LEHMANN (394) obtint dans certaines électrolyses des cristaux de plomb qu'il décrit monoclinaux, mais qui fondent à la même température que le plomb ordinaire et ne doivent pas être regardés comme une variété nouvelle.

COHEN et INOUE (395) ont repris l'étude de l'électrolyse des solutions de sels de plomb ; ils observèrent suivant les cas des lames minces ou des cristaux octaédriques. Elles ne présentent l'une par rapport à l'autre aucune force électromotrice. Elles sont donc identiques.

Enfin LOUTCHINSKY (396) a observé que le plomb subit d'importantes modifications lorsqu'on l'écrout, c'est-à-dire qu'on le déforme à froid par compression. Les propriétés mécaniques sont alors considérablement changées, comme dans tout métal écroui. Il s'agit peut-être bien ici de variété allotropique, car le plomb cristallisé par fusion a un coefficient d'aimantation dix fois plus grand que le plomb déformé mécaniquement. Ce fait ne s'observe pas avec le zinc et l'étain.

391.— STOLBA, J. prakt. Ch., t. LXXXIV, p. 113, 1865.

392.— SCHUTZENBERGER, C. R., t. CXVI, p. 1397, 1893.

393.— BREDIG et HABER, Ber., t. XXXI, p. 2741, 1898.

394.— LEHMANN, Z. Kryst., t. XVII, p. 274, 1889.

395.— COHEN et INOUE, Z. Ph. Ch., t. LXXIV, p. 202, 1910.

396.— LOUTCHINSKY, Rev. Mét., p. 548, 986, 1909.

On voit que de ces nombreuses expériences ne ressort aucun fait certain, relativement à l'allotropie du plomb.

CUIVRE.

Les affinités très vives du cuivre obtenu par réduction de l'oxyde par l'hydrogène semblent ne devoir être attribuées qu'à un état extrême de division ; il en est probablement ainsi du cuivre obtenu par BOUGAULT (397), en réduisant le sulfate par l'acide hypophosphoreux. Toutefois le cuivre réduits'oxyde d'autant plus difficilement à l'air qu'il a été chauffé à température plus élevée, ce qui peut laisser croire à une sorte de polymérisation. Aucune donnée précise ne permet actuellement de trancher la question.

SCHUTZENBERGER (398) a décrit une variété allotropique que donnerait l'électrolyse d'une solution d'acétate cuivrique. Facile à réduire en poudre, rapidement oxydé, ce produit se convertit en cuivre ordinaire par élévation de température. D'après WIEDMANN (399), ce serait simplement du cuivre mêlé d'oxyde. BENEDICKS (400) a aussi repris l'étude de ce produit dont il a soigneusement étudié les conditions de formation. Il a pu l'obtenir presque exempt d'oxyde, mais il renferme toujours du carbone et de l'hydrogène, et par chauffage dégage de l'acide acétique. Le cuivre de SCHUTZENBERGER est d'après lui une solution solide de cuivre et d'acide acétique.

ULMANN (401) a décrit une variété dite « cuivre noir », qui se forme à la cathode dans l'électrolyse d'une solution très diluée de sulfate de cuivre ; il doit être regardé comme un hydrure, d'après FORSTEL et SEIDEL (402).

Le cuivre possède une résistance électrique qui croît régulièrement avec la température (LE CHATELIER) (403). Ce métal ne semble donc pas susceptible d'allotropie.

397.— BOUGAULT, Bull. Soc. Ch. (4), t. V, p. 260, 1909.

398.— SCHÜTZENBERGER, C. R., t. LXXXVI, p. 1265, 1875.

399.— WIEDMANN, Wied. Ann., t. VI, p. 81, 1879.

400.— BENEDICKS, Rev. Mét., t. IV, p. 1, 1907.

401.— ULMANN, Chem. Z., t. XX, p. 808, 1896.

402.— FORSTEL et SEIDEL, Z. an. Ch., t. XIV, p. 106, 1897.

403.— LE CHATELIER, C. R., t. CXI, p. 454, 1890.

MERCURE.

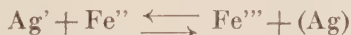
TAMMANN (404) a étudié comment varie avec la pression le point de fusion du mercure. Il a obtenu des résultats concordant bien avec la loi de CLAPEYRON.

$$dV = 0.0026 \frac{dT}{dp} \begin{cases} \text{calculé} & 0,0051. \\ \text{trouvé} & 0,0054. \end{cases}$$

ARGENT.

D'après PETERSEN (405), l'argent précipité de la solution de nitrate, a des propriétés différentes, suivant le réducteur employé. Le cuivre donnerait une poudre amorphe, le sulfate de fer, des octaèdres microscopiques. Le passage de la seconde variété à la première dégagerait 3 c.3. Cependant, l'étude thermochimique de l'argent obtenu par divers procédés, n'a montré à BERTHELOT (406) que des différences très faibles. D'après COLSON (407), l'argent noir obtenu en réduisant l'oxyde par l'hydrogène, ne constitue pas non plus une variété allotropique. Comme l'observa LE CHATELIER (408), la résistance électrique de l'argent varie normalement à l'échauffement et au refroidissement. COHEN (409), a conclu de même à la suite d'une étude physico-chimique complète de l'argent que ce métal n'est pas susceptible d'allotropie, ce qui confirme les précédentes conclusions. Il n'existe donc qu'une variété d'argent stable à l'état solide.

Cependant, PISSARJEWSKY (410), étudiant à différentes températures la constante d'équilibre de la réaction :



a observé des anomalies qu'il a attribuées à la précipitation d'un mélange de deux variétés d'argent; elles se transforment

404.— TAMMANN, Z. an. Ch., t. XL, p. 59, 1904.

405.— PETERSEN, Z. Ph. Ch., t. VIII, p. 601, 1891.

406.— M. BERTHELOT, Ann. Ch. Phys. (7), t. XXIII, p. 49, 1901.

407.— COLSON, C. R., t. CXXXIX, p. 825, 1899.

408.— LE CHATELIER, C. R., t. III, p. 452, 1890.

409.— COHEN, Z. El., t. XII, p. 589, 1906.

410.— PISSARJEWSKY, Z. An. Ch., t. LVIII, p. 399, 1908.

raient l'une dans l'autre lentement. D'autre part, PALITSCH (411) a recherché si l'argent libéré de ses alliages ne constituerait pas une variété allotropique. Il fit des alliages avec le zinc et élimina ensuite ce métal par l'acide chlorhydrique à 0°. Il obtint un produit brun, se pulvérisant facilement, de densité 10,086 au lieu de 10,534, pour l'argent fondu. Il observa entre ces deux formes d'argent une force électromotrice de 0 v. 12 et une chaleur d'amalgamation différente. Il conclut à une variété nouvelle. Par chauffage, elle donne l'argent ordinaire ; l'auteur n'a pas étudié spécialement les conditions de transformation.

Le passage en la forme normale est certainement irréversible et la modification de PALITSCH ne peut être qu'une forme monotrope, instable, par conséquent, à l'état solide. Ce fait serait important à démontrer, car le mode de préparation employé est très nouveau, et semble susceptible d'être appliqué dans d'autres cas.

OR.

Toutes les réactions chimiques libérant de l'or métallique donnent des produits ayant une densité invariable : 19,4. D'après THOMSEN (412), cependant, la réduction du bromure ne donnerait pas le même produit que la réduction du chlorure : il y aurait dégagement de 3 c. 2 en passant du premier au second. Cette conclusion n'est généralement pas admise. D'après COHEN (413), l'or n'est pas susceptible d'allotropie.

HANRIOT (414) a décrit récemment une variété d'or nouvelle dont il a étudié certaines propriétés en collaboration avec F. RAOULT.

L'or pur se présente comme un métal jaune-clair, cristallisant dans le système cubique. MOISSAN (415), par refroidissement brusque de vapeurs d'or produites du four électrique,

411.— PALITSCH, Bull. Ac. Belg., t. XIII, p. 395, 1911.

412.— THOMSEN, Termoch. Unders., t. III

413.— COHEN, Z. El., t. XII, p. 589, 1906.

414.— HANRIOT, Bull. Soc. Ch. (4), t. IX, p. 139, 339, 1052, 1095, 1911 (4), t. XIII, p. 260, 1913.

415.— MOISSAN, C. R., t. CXXXI, p. 977, 1905.

a obtenu de l'or filiforme et des cristaux cubiques. D'après HANRIOT, en attaquant par l'acide nitrique un alliage renfermant 2,5 d'argent pour une partie d'or, on obtient comme résidu une masse spongieuse brune, formée aux dépens de la lame primitive, avec un retrait qui peut atteindre 24⁰/₀. Ce retrait est évidemment en rapport avec le vide laissé par la dissolution de l'argent. Le produit final constitue « l'or brun ».

Celui-ci, graduellement chauffé, subit une contraction discontinue et lente, donnant après 5 à 6 heures à 900°, l'or jaune ordinaire. Il y a eu transformation.

L'étude de l'adhésivité et du coefficient d'aimantation de l'or brun en fonction de la température, donne les résultats suivants :

Adhésion commençante	vers 300°
— maxima.....	vers 500°
— finissante.....	vers 650°
Coefficient d'aimantation jusque..	250° — 0,1335 10 ⁻⁶
— —	300° — 0,166
— —	400° — 0,176
— —	800° — 0,176

On voit donc que l'orbrun se transforme en or jaune entre 300° et 600°. La susceptibilité magnétique se modifie entre 300° et 400°. La transformation de l'or brun n'est pas brusque. Si l'on touche une lame d'or brun avec un morceau d'or jaune, au-dessus de 350°, la modification se produit à partir du point de contact et se propage lentement dans toute la masse. Les vitesses de transformation n'ont pas été mesurées en fonction de la température ; cependant d'après les auteurs, il semble qu'elles sont d'autant plus rapides que la température est plus élevée. La transformation a demandé dans une expérience deux heures à 400°.

Les auteurs concluent, de leurs essais, que l'or brun renferme deux variétés d'or, l'or ordinaire ou or A et une nouvelle variété ou or B. Celui-ci est en proportion d'autant plus grande par rapport au premier, qu'il est entré plus d'argent dans la préparation de l'alliage.

Le recuit que l'on peut faire subir à l'alliage primitif augmente la proportion d'or B.

L'or B a la propriété de se dissoudre à l'ébullition dans une solution chlorhydrique de chlorure d'or (acide chloraurique). Il se dépose spontanément par refroidissement sous forme d'or B.

HANRIOT considère que l'or brun est stable jusqu'à 300°, métastable entre 350° et 600°. L'or jaune serait stable à haute température. Toutefois, il n'a pas été observé de point de transformation réversible.

PLATINE ET MÉTAUX DU GROUPE.

Le platine et les métaux qui l'accompagnent présentent des caractères très différents suivant leur état de plus ou moins grande division. Très divisés, comme les donne la calcination de sels peu stables, ils possèdent un grand pouvoir d'absorption pour les gaz et des propriétés catalytiques très énergiques.

Préparés dans certaines conditions, ils sont explosifs, et on a pu considérer cet état particulier comme résultant d'une modification allotropique. COHEN et STRENGERS (416) ont montré que l'explosion est due à l'absorption d'hydrogène et d'oxygène qui se combinent pour donner de l'eau.

La résistance électrique du platine croît régulièrement avec la température, d'après LE CHATELIER (417).

D'après ANDREW et HOLT (418), l'absorption de l'hydrogène par le palladium ne se réaliserait qu'avec un métal particulier dit « actif ». Cette idée a été reprise par HALLA (419). On ne saurait dire, après les recherches faites, s'il s'agit là d'une variété allotropique, ou plus simplement d'un corps amené à un état particulier de division.

416.— COHEN et STRENGERS, Z., Ph. Ch. t. LXI, p. 698, 1908.

417.— LE CHATELIER, C. R., t. CX, p. 283, 1898.

418.— ANDREW et HOLT, Proc. Roy. Soc., A. 89, p. 170, 1913.

419.— HALLA, Z. ph. Ch., t. LXXXV, p. 496, 1914.

CHAPITRE III.

ALLOTROPIE A L'ÉTAT GAZEUX ET DISSOUS. — SYSTÈMES HOMOGENES.

L'étude des éléments à l'état gazeux ou dissous est dominée par la loi d'AVOGADRO.

Tous les gaz, considérés à la même pression et à la même température, renferment pour un égal volume, le même nombre de molécules. Cette règle, qui fut longtemps une simple hypothèse, est aujourd'hui universellement admise. Elle conduit à ce fait que deux gaz, considérés dans les mêmes conditions de pression et de température, ont des poids moléculaires proportionnels à leurs densités. La mesure de celle-ci permet donc de connaître le poids relatif de leurs molécules.

La découverte de la pression osmotique et de ses lois a, d'autre part amené VAN 'THOFF à admettre l'idée précédemment émise par ARAGO et ROSENSTIEHL, que les molécules dissoutes peuvent être assimilées à des molécules gazeuses : la pression osmotique suit les lois des gaz, de MARIOTTE et de GAY LUSSAC. L'expérience ne vérifie cette hypothèse que pour des solutions très étendues ; une application remarquable en a été faite par RAOULT qui a créé la cryoscopie, la tonométrie et l'ébullioscopie, méthodes précieuses pour la détermination des poids moléculaires des substances dissoutes.

Dans les deux cas envisagés, le poids relatif de la molécule peut être déterminé par l'expérience : dans le cas des gaz, par la mesure de leur densité ; dans celui des solutions par l'une

des méthodes de **RAOULT**. De nombreux essais ont été tentés pour établir le parallèle dont **VAN 'THOFF** avait posé le principe : l'expérience montre que les valeurs observées dans les deux cas ne sont pas toujours les mêmes. Il nous a paru intéressant de rapprocher ces deux faits pour montrer les recherches qu'ils ont suscitées, et les anomalies qui ont été observées.

La théorie atomique suppose l'existence de molécules polyatomiques, et quoiqu'on n'ait observé de faits précis sur des corps simples qu'assez tard, cette notion s'imposa dès l'origine. **LAURENT**, cherchant à expliquer l'action particulièrement énergique des gaz naissants émit l'hypothèse suivante : les réactions chimiques libéreraient des atomes libres qui, n'ayant pas eu le temps de se combiner entre eux, posséderaient des affinités très particulières. Cette opinion est encore plausible aujourd'hui. **FABRE** et **SILBERMANN** (1) donnèrent à la question toute sa juste valeur en se basant sur des expériences précises et des plus importantes. Ils constatèrent que le charbon en brûlant dans l'oxygène dégage 8080 cal., et dans le protoxyde d'azote 10841. Ils admirent alors que « dans l'oxygène comme dans le charbon, la molécule chimique est un isomère d'un oxygène dont la molécule est moitié plus simple ». Partant de là ils posèrent le principe d'une théorie qui doit présenter encore à nos yeux un très grand intérêt : ils admirent que, s'il faut chauffer un mélange d'hydrogène et d'oxygène à 650° pour que la combinaison s'effectue, c'est parce qu'à cette température seulement l'oxygène commence à se scinder en atomes dont le pouvoir de combinaison est beaucoup plus grand que celui de l'oxygène diatomique.

On peut expliquer aussi de cette manière la formation de l'ozone, par combinaison des atomes libérés à haute température, avec les molécules non dissociées.

La mesure des densités des gaz et des vapeurs avait montré jusqu'en 1856 que les molécules étaient toujours complexes c'est-à-dire polyatomiques. Des considérations théoriques avaient appris, d'autre part, que le rapport des chaleurs spé-

1. — **FABRE** et **SILBERMANN**, C. R., t. XXIII, p. 200 1846.

spécifiques à pression constante et à volume constant $\frac{C}{c}$ varie pour les gaz avec l'atomicité de leur molécule. Celle-ci pouvait donc être connue par l'étude de ce rapport, facile à déterminer par la mesure de la vitesse du son dans le gaz considéré.

Les expériences de KUNDT et WARBURG (2) ont montré que la vapeur de mercure répond aux conditions d'un gaz monoatomique, puisque le rapport $\frac{C}{c}$ a été trouvé égal à 1,67, au lieu 1,666 que prévoit la théorie (3). Nous verrons que les vapeurs métalliques sont presque toujours monoatomiques, ainsi que certains gaz.

Il peut donc exister des molécules simples, formées seulement d'un atome.

Vers la même époque des faits très curieux furent observés par SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST (4) sur le sélénium, par MEYER (5) sur le soufre. La densité déterminée à des températures variables, diminuait rapidement quand celle-ci croissaient. LIEBEN (6) a indiqué, pour expliquer ces anomalies, deux causes possibles : ou bien pour ces corps le coefficient de dilatation devient à haute température beaucoup plus élevé que celui de l'air, ou bien la molécule polyatomique se dissocie en atomes. C'est cette dernière hypothèse qui est admise aujourd'hui où de très nombreux faits sont connus.

Avant d'ailleurs qu'elle ne fut émise et que des expériences précises lui aient donné une force quelconque, l'idée que les molécules se décomposent à haute température avait été poussée extrêmement loin. LOCKYER (7) a été conduit dans cette voie par des expériences spectroscopiques très précises à des conclusions très intéressantes.

2. — KUNDT et WARBURG, Pogg. Ann., t. CLVII, p. 353, 1876.

3. — VILLARCEAU, C. R., t. LXXXII, p. 1.127, 1.175, 1876.

4. — STE CL. DEVILLE et TROOST, C. R., t. LVI, p. 891, 1863.

5. — MEYER, Ber., t. XI, p. 2258, 1878.

6. — LIEBEN, C. R., t. LXXXIX, p. 253, 1879.

7. — LOCKYER, C. R., t. LXXVII, p. 1347, 1873. — GUILLAUME, Rev. Gén. Sc., p. 1005, 1907.

On sait qu'à tout corps simple correspond un spectre déterminé, formé de bandes et de raies parfaitement définies. L'observation d'étoiles très chaudes montre que leur spectre est d'autant plus simple que leur température est plus élevée. On observe dans les plus chaudes l'hydrogène d'abord, puis apparaissent les métaux et finalement les métalloïdes. On peut admettre qu'il se produit sous l'action de la chaleur une dissociation progressive des éléments les uns dans les autres, l'élévation de température accroissant la proportion des molécules plus simples. Cette opinion n'a, jusqu'ici, que la valeur d'une hypothèse, qui nous ramène à la question de l'unité de la matière.

Ce sont ces idées qui ont en partie provoqué tous les travaux réalisés pour tenter de dissocier des molécules et même des atomes : ce dernier pas n'a jamais été franchi sous l'action de la chaleur.

L'étude de la dissociation des gaz est d'ailleurs intéressante à un autre point de vue : elle renseigne, comme nous le verrons, sur les forces d'affinité qui relient les atomes dans la molécule, et ce problème est ici posé d'une façon particulièrement simple, puisque tous les atomes sont identiques.

Définition du degré de dissociation.

Nous avons vu que des mesures de densité de vapeurs faites à température élevée ont conduit à admettre une dissociation produite dans ces conditions, pouvant donner des molécules plus simples. Cette interprétation est très admissible lorsque les différences observées sont fortes ; si elles sont faibles, le fait peut tout aussi bien être attribué à une variation anormale du coefficient de dilatation lorsque le corps n'est pas à l'état de gaz parfait.

Dans les cas où il y a dissociation, on doit considérer qu'il n'y a pas de point de transformation entre les deux espèces de molécules. Il y a pour chaque température un équilibre défini par les proportions relatives de chacune d'elles. Il est évident dans tous les cas que la dissociation accroît le nombre des molécules.

Le degré de dissociation peut être, selon NERNST, défini de la manière suivante (8) :

Soit δ la densité théorique, Δ la densité observée. Si la dissociation était totale, chaque molécule primitive aurait donné n molécules plus petites ; on aurait $\Delta = \frac{\delta}{n}$. Dans les états

intermédiaires on a $\delta > \Delta > \frac{\delta}{n}$.

En appelant α la fraction dissociée, ou le degré de dissociation, on a, pour 100 molécules par exemple :

100 α , partie dissociée ayant donné 100 $n\alpha$ nouvelles molécules.

100 (1 - α), partie non dissociée.

Le nombre des molécules est alors

$$100 (1 - \alpha) + 100 n\alpha = 100 (1 + (n - 1) \alpha).$$

La densité de vapeur est devenue :

$$\frac{100}{100 (1 + (n - 1) \alpha)} = \frac{\Delta}{\delta} = \frac{1}{1 + (n - 1) \alpha}$$

d'où l'on tire α , degré de dissociation : $\alpha = \frac{\delta - \Delta}{(n - 1) \Delta}$

Cette formule permet de connaître les proportions relatives des molécules en équilibre, à l'aide de la densité théorique :

Lorsque $\Delta = \frac{\delta}{n}$, $\alpha = 1$: dissociation totale.

— $\Delta = \delta$, $\alpha = 0$: — nulle.

Lois des équilibres homogènes.

Des gaz en voie de dissociation n'obéissent évidemment pas aux lois habituelles des gaz, puisque toute variation de température ou parfois de pression change leur composition. On appelle « état de dissociation » ce stade intermédiaire entre deux états de gaz parfaits.

Nous allons étudier les principes qui en réagissent les variations.

8.— NERNST, Chimie Gén., t. I, p. 399, 1911.

On considère aujourd'hui que, lorsqu'un système est en équilibre, c'est parce que les réactions réversibles que peuvent former les corps en présence se limitent mutuellement. Cette conception est née du mémoire de BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES sur l'éthérification ; elle a été développée comme nous le verrons, par LEMOINE et par GULDBERG et WAAGE. La vitesse d'une réaction, telle que nous pouvons l'observer, est la différence entre les vitesses des deux réactions inverses ; à l'équilibre, toutes deux s'égalisent. On exprime parfois ce fait en disant que les équilibres sont dynamiques et non statiques : dans le cas par exemple d'une solution en présence de sa vapeur, il se condense autant de vapeur qu'il se vaporise d'eau.

Dans les réactions hétérogènes, où plusieurs phases sont en présence, la pression est indépendante de la masse liquide ou solide qui réagit. C'est LEMOINE (9) qui a montré par ses belles expériences sur la dissociation de l'acide iodhydrique qu'ici, où la réaction est homogène, — elle comporte une phase unique —, la pression des constituants de l'équilibre est proportionnelle à la masse dissociée.

Elle obéit à la loi d'action de masse, énoncée par GULDBERG et WAAGE (10) en vertu de laquelle dans une réaction unimoléculaire, l'équilibre se trouve exprimé par la réaction (A) :

$$\frac{p}{p' p''} = \frac{k'}{k} = K$$

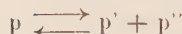
où p p' p'' représente à l'instant considéré les pressions partielles dans le mélange, de chacun des corps en présence. Si

9.— LEMOINE, Les équilibres chimiques, 1881.

10.— GULDBERG et WAAGE, J. prakt. Ch., t. XIX, p. 69, 1879.

A. — On appelle masse active d'un gaz le nombre des molécules contenues par litre (loi d'Avogadro). Dans la réaction :

$A \rightleftharpoons B + C$, les masses ainsi représentées peuvent être remplacées par les pressions partielles :



Les deux réactions inverses s'effectuent avec des vitesses :

$v = kp$, $v' = k' p' p''$ k et k' sont appelés coefficients de vitesse pour une température donnée.

m, m', n' molécules de chaque espèce entrent en jeu, l'équation précédente devient :

$$\frac{p^m}{p^{m'} p^{n'}} = K.$$

Ainsi que l'a fait récemment remarquer GUYE (11) la loi des masses ne s'applique en toute rigueur qu'à des mélanges dont chaque constituant obéit parfaitement à la loi de Mariotte. BERTHEAUD (12) en a donné une démonstration élémentaire et arrive à une conclusion identique.

Loi du déplacement de l'équilibre.

Nous trouvons ici des applications importantes de la loi du déplacement de l'équilibre que nous avons énoncée.

Nous voyons immédiatement que, dans le cas particulier que nous envisageons d'un gaz dissocié, la dissociation étant endothermique s'accroîtra toujours avec l'élévation de température. D'autre part, l'action des variations de pression est importante à indiquer. La dissociation produisant une augmentation de volume, toute diminution de pression déplacera l'équilibre du système dans le sens de la réaction qui produit une augmentation de volume, c'est-à-dire augmentera la dissociation.

La décomposition de molécules diatomiques en atomes, par exemple :



11. — GUYE, C. R., t. CLV, p. 149, 1912.

12. — BERTHEAUD, C. R., t. CLV, p. 343, 1912.

La vitesse de réaction observable à un moment donné est :

$$V = v - v' = kp - k' p' p''$$

A l'équilibre,

$$v = v', \text{ et par conséquent}$$

$$kp = k' p' p''$$

$$\frac{p}{p' p''} = \frac{k'}{k} = K \quad \text{K est appelé constante d'équilibre}$$

Si n molécules de l'un des facteurs entrent en jeu, n vient en exposant de la pression correspondante.

produit le même phénomène. La molécule monoatomique d'iode occupe, en effet, le même volume que la molécule diatomique. S'il n'y avait pas variation de volume par dissociation, les variations de pression seraient sans effet, comme LEMOINE l'a observé avec l'acide iodhydrique.

Dans le cas de l'oxygène, l'élévation de température amène la formation d'un composé endothermique particulier : l'ozone. Il est important de constater que dans ce cas exceptionnel, la formation de l'ozone aux dépens de l'oxygène est facilitée par l'accroissement de pression (III). Cette réaction correspond en effet à une diminution de volume. Il est de plus intéressant de se demander si, comme cela semble *à priori* logique, la concentration d'oxygène en ozone croîtra constamment avec la température ? L'expérience montre que non, ce qui peut paraître contraire à la loi générale. En réalité, lorsque la température est assez élevée pour dissocier la molécule d'oxygène en atomes, « la formation d'ozone à partir des atomes devient exothermique (14), et dès lors sa concentration diminue avec l'élévation de température. Elle doit donc passer par un maximum ». On sait, en effet, que la chaleur de formation des molécules diatomiques à partir des atomes est toujours, comme nous le verrons, considérable,

Détermination des densités gazeuses à haute température.

Sans vouloir entrer dans le détail des méthodes de mesure des densités de vapeur, dont beaucoup sont classiques, nous ne voulons pas passer sous silence certains procédés récents applicables aux hautes températures. Les méthodes de REGNAULT, DUMAS, HOFFMANN peuvent être utilisées dans de certaines limites. V. MEYER les perfectionna et, en cherchant à opérer assez haut pour disloquer les atomes (15), il utilisa successivement la porcelaine, le platine, l'alliage

14.— BRINER, C. R., t. CLV, p. 1151, 1912.

15.— MEYER, Problème de l'atomistique. Lubeck, 1912.

moins fusible platine-iridium à 25 % et le magnésie. Il n'a jamais dépassé la molécule monoatomique. Jusqu'à 2000°, on peut utiliser la méthode par déplacement d'air, de MEYER. Pour déterminer la température, on se sert, dans une expérience à blanc, de l'appareil vide comme thermomètre à air. NERNST (16) a employé une méthode précise jusque 2000°. Il utilise une capacité en iridium de 3 cc. environ. L'air expulsé déplace un index de mercure dans un tube capillaire bien calibré : la température est calculée d'après la lumière émise par le tube d'iridium.

De nombreuses méthodes ont été employées pour mesurer les densités de vapeur sous pression réduite. On en trouvera l'énumération dans le Traité de Chimie minérale de NERNST.

Autres méthodes d'observation de la dissociation gazeuse. — Pour observer la dissociation des vapeurs, outre la mesure de leur densités, on pourra utiliser dans certains cas la mesure de la conductibilité calorifique qui s'accroît comme nous le verrons, et étudier leurs spectres. Les molécules dissociables à température élevée ont alors un spectre plus complexe et la sensibilité considérable du spectroscopie peut ici permettre des observations échappant aux procédés gravimétriques.

Méthode des explosions — Enfin, une méthode intéressante pour l'étude des gaz à haute température a été imaginé par BUNSEN (16¹). Perfectionnée depuis, elle a pu rendre d'immenses services, malgré la délicatesse des expériences.

Lorsqu'un gaz s'enflamme avec explosion, par exemple du gaz tonnant, l'explosion est due à la très grande vitesse de propagation de la flamme. La durée de la combustion est pratiquement nulle pour des volumes de l'ordre de ceux que l'on manipule au laboratoire. On ne peut la mettre en évidence que par des méthodes particulières. Dès lors, la tem-

16. — NERNST, Chimie Gén., t. I, p. 290, 1911.

16¹. — BUNSEN, Pogg. Ann., t. CXXXI, p. 161, 1867.

pérature prise par le gaz qui brûle est indiquée par la formule

$$tC = Q.$$

où Q représente sa chaleur de combustion, et C sa chaleur spécifique.

BERTHELOT (16²) a ainsi montré que la combustion de l'oxyde de carbone peut donner une température de 4.000° à volume constant, celle de l'hydrogène 3.800. MALLARD et LE CHATELIER (16³) ont longuement étudié ces phénomènes. Opérant à volume constant, on peut déduire la température atteinte des pressions initiale et finale. En étudiant de plus la loi de variation de refroidissement des gaz, on peut connaître la courbe des chaleurs spécifiques. Or la chaleur spécifique est une valeur constante pour un gaz parfait et la dissociation gazeuse, pour cette raison, peut être décelée par de telles expériences ; plusieurs auteurs ont perfectionné dans ce but la méthode des explosions. PIER (16⁴) opère dans une bombe d'acier munie d'un diaphragme métallique qui sert de manomètre. Sa surface extérieure est polie comme un miroir et la courbure qu'elle peut prendre est proportionnel à la pression à l'intérieur du cylindre. On en détermine les déplacements par enregistrement photographique. Pour étudier la dissociation de l'iode par exemple, on fait brûler un mélange de gaz tonnant et d'acide iodhydrique.

Propriétés des gaz dissociés.

Diffusion.

Conformément à la loi de GRAHAM, les vitesses d'écoulement des gaz dans le vide sont inversement proportionnelles aux racines carrées des densités. On peut donc séparer ainsi un mélange contenant un excès des gaz dissociés moins lourds, quand ces molécules sont de composition différente.

16². — BERTHELOT, Ann. Ch. Phys. (5), t. XII, p. 309, 1877.

16³. — MALLARD et LE CHATELIER, C. R., t. LXXXIII, p. 962, 1014, 1076, 1881.

16⁴. — PIER, Z. EL., t. XV, p. 536, 1909 ; t. XVI, p. 261, 1910.

Dans la dissociation des corps simples les résultats obtenus sont négatifs, car il y a recombinaison immédiate par refroidissement. Toutefois, la formation de l'ozone par action de la chaleur sur l'oxygène peut être caractérisée de cette façon.

Chaleur spécifique.

La chaleur spécifique s'accroît d'une façon anormale dans l'échauffement des gaz dissociables, de la valeur nécessitée par la dissociation de molécules nouvelles qui absorbe de la chaleur.

Conductibilité calorique.

Dans une masse gazeuse, inégalement chauffée, le transport de chaleur se fait dans la direction des basses températures. Dans le cas de gaz dissociables, la conductibilité doit être accrue, car l'égalisation se fera bien plus rapidement. Dans les parties plus chaudes en effet, des molécules se dissocient, ce qui absorbe de la chaleur, contrairement aux parties plus froides où il y a recombinaison, c'est-à-dire dégagement de chaleur. L'expérience justifie ces prévisions. R. GOLDSCHMIDT (17) a montré que ce caractère pouvait être avantageusement utilisé pour reconnaître un gaz en voie de dissociation.

Condensation des gaz par les corps poreux.

C'est un fait connu depuis fort longtemps que les corps poreux, et particulièrement le charbon possèdent la propriété de condenser les gaz, comme le ferait un abaissement convenable de température. L'interprétation de ce phénomène a été cherchée par de nombreux expérimentateurs. DE SAUSSURE (18) a déterminé les volumes condensés pour différents corps, et MITSCHERLICH (19) a cherché à se rendre compte de l'état particulier que prenaient ainsi les gaz : il a

17.— GOLDSCHMIDT, Sur les rapports entre la dissociation et la conductibilité thermique des gaz. Bruxelles, 1902.

18.— DE SAUSSURE, Mém. Soc. Genève, t. XLIX, L, 1812.

19.— MITSCHERLICH, Ann. Ch. Phys. (3), t. VII, p. 15, 1843.

calculé l'étendue superficielle des cellules de charbon et a été amené à conclure que pour l'acide carbonique, la moitié environ devait être liquide. FABRE et SILBERMANN (20) déterminèrent l'effet thermique résultant de cette condensation. La chaleur absorbée est supérieure pour l'acide sulfureux à la chaleur latente de liquéfaction. Pour le chlore, la chaleur dégagée égale 6.780 cal. d'après BERTHELOT et GUNTZ (21) alors que la chaleur de vaporisation est (pour $Cl = 35,5$) 2197 cal.

On ignore en somme l'état du gaz fixé. On peut observer que ses propriétés sont modifiées : c'est ainsi que le chlore se combine à l'hydrogène dans l'obscurité, et qu'il décompose l'eau à froid à l'abri de la lumière, MIXTER (22) put de même faire absorber à du charbon de sucre et à du noir de fumée jusque 27 % de chlore, et n'observa dans ces conditions aucun dégagement, même dans le vide, à la même température.

Détermination des poids moléculaires des substances dissoutes.

Les méthodes employées sont celles de RAOULT ; l'abaissement du point de congélation (cryoscopie) t donne le poids moléculaire de p gr. de la substance dissoute dans 100 grs. de dissolvant.

$$M = E \frac{p}{t}$$

l'abaissement moléculaire E étant une constante que l'on peut déterminer par des mesures faites avec des corps connus ou par la formule de VAN 'THOFF.

$$E = 0.01988 \frac{T^2}{L}$$

où L représente la chaleur latente à la température absolue de fusion T.

Cette méthode très générale a été utilisée avec les dissolvants les plus variés, eau, liquides organiques, sels fondus,

20.— FABRE et SILBERMANN, Ann. Ch. Phys. (3), t. XXXVII, p. 471.

21.— BERTHELOT et GUNTZ, C. R., t. IC, p. 7, 1884.

22.— MIXTER, Am. J. Sc. (3), t. XXXV, p. 363, 1893.

halogènes, métaux fondus (dans l'étain tous les métaux seraient monoatomiques, sauf l'aluminium (diatomique).

La tonométrie est aussi susceptible d'être utilisée : la différence relative des tensions de vapeur du dissolvant pur et de la solution $\frac{f-f'}{f}$ est proportionnelle à la concentration (poids p de substance dissous dans 100 cc.) et inversement au poids moléculaire

$$\frac{f-f'}{f} = E \frac{P}{M}$$

d'où

$$M = \frac{f}{f-f'} PE$$

La formule de VAN 'THOFF donne de même la valeur de E , à l'air de la chaleur latente de vaporisation à la température absolue T d'ébullition.

ETUDE DES CAS PARTICULIERS

GAZ RARES.

L'hélium, comme les gaz rares de l'air, est monoatomique. En effet, le rapport de ses chaleurs spécifiques a été trouvé égal à 1.67 alors que la théorie prévoit 1.667. (RAMSAY, COLLIE et TRAVERS) (23). Pour l'argon, l'expérience a donné 1.61 (RAMSAY et RAYLEIGH) (24). Quant au néon, au krypton, et au xénon, RAMSAY (24^b) a trouvé les valeurs suivantes : néon : 1,642 ; krypton : 1,689 ; xénon : 1,666.

Aucun de ces gaz n'a été étudié au point de vue de la dissociation par élévation de température.

HYDROGÈNE.

L'hydrogène est diatomique : $\frac{C}{c} = 1,41$. D'après V. MEYER (25), la densité ne varie pas sensiblement à haute

23. — RAMSAY, COLLIE et TRAVERS, J. Chem. Soc., t. LXVII, p. 684, 1895.

24. — RAMSAY et RAYLEIGH, Chem. N., t. LXXI, p. 51, 1895.

24 b. — RAMSAY, Proc. Roy. Soc. (A) t. XXXIV, p. 1659, 1912.

25. — V. MEYER, Ber., t. XIII, p. 2019, 1880.

température. Toutefois, LANGMUIR (26) a étudié récemment la dissociation de l'hydrogène et il employa dans ce but des méthodes particulières. Il détermina d'abord la perte d'énergie d'un fil parcouru par un courant électrique et placé dans un courant d'hydrogène. A partir de 2.100° , les valeurs observées sont très différentes des valeurs calculées. Il y a alors dissociation de l'hydrogène en atomes, selon les lois que nous avons étudiées. La dissociation est exprimée par $H^2 = 2H$, et d'après l'auteur la chaleur de dissociation est $130^{\circ}C$.

De même en chauffant entre 1.300° et 2.500° dans l'hydrogène à des pressions de $0,001 - 0,020$ mm., un fil de tungstène, ou mieux de platine et surtout de palladium, on observe que l'hydrogène disparaît. Il est fixé par le verre et plus particulièrement à la température de l'air liquide. En laissant l'appareil reprendre la température ordinaire, il se reforme de l'hydrogène normal, que le froid ne condense plus. L'hydrogène spécial semble avoir des affinités chimiques particulières ; il se combine facilement à l'oxygène et au phosphore. D'après l'auteur, ce serait de l'hydrogène atomique qui serait dissous d'abord dans le fil, puis rejeté, la très basse température empêchant sa recombinaison. Les mêmes faits ont été observés par FREEMAN (27).

PREMIÈRE FAMILLE DE MÉTALLOIDES.

Densité à basse température.

Les métalloïdes de la première famille sont normalement diatomiques. La densité du fluor, déterminée par MOISSAN, a été trouvée égale à 1,31, en accord avec la densité théorique 1,316. Aucune étude n'a été faite à des températures variables. Il n'en est pas de même du chlore, du brome et de l'iode, qui firent l'objet de nombreuses recherches à ce

26.— LANGMUIR, Am. chem. Soc., t. XXXIV, p. 860, 1912.

27.— FREEMAN, Am. chem. Soc., t. XXXV, p. 927, 1913.

sujet. Les densités de vapeur du chlore et du brome sont d'abord trop fortes, à basse température ; elles décroissent ensuite et tendent très nettement vers celles de molécules diatomiques. La densité théorique est atteinte seulement à un point donné, pour le chlore à 240°, d'après JAHN (29), pour le brome à 223°. Au-dessous de ces points, la densité est donnée à une température t par les relations :

$$D_t = 2,4855 - 0,00017 t. \text{ pour le chlore.}$$

$$D_t = 5,8691 - 0,00153 t. \text{ pour le brome.}$$

L'iode possède, à sa température d'ébullition, une densité de vapeur sensiblement normale : 8,83-8,89 au lieu de 8,78 (V. MEYER).

PERMAN (30) a observé des valeurs constantes de la densité du brome entre 14 et 279°5, ce qui est contraire aux observations précédentes et à celles de LANGER et MEIER (44). Ceux-ci constatèrent, cependant, que la densité trop forte devenait normale si la vapeur était diluée de 10 parties d'air, ce qui équivaut à une dépression qui, nous l'avons vu, doit accroître la dissociation. De même, PIER (31) a supposé que les densités trop élevées du chlore et du brome à basse température étaient dues à l'existence de molécules Cl^4 se dissociant en molécules Cl^2 . Il a fait de nombreuses mesures à des pressions et des températures variables. Les valeurs trouvées concordent bien entre elles.

À hautes températures, dans tous les cas, la dissociation des molécules M^2 se produit nettement, tendant à donner des molécules monoatomiques.

CHLORE.

Chlore activé.— DRAPER (32) avait attribué la facile combinaison de l'hydrogène et du chlore à la lumière à la forma-

29.— JAHN, Ber., t. XV, p. 1242, 1882.

30.— PERMAN, Proc. Roy. Soc. (A), t. XLVIII, p. 45, 1890.

31.— PIER, Z. ph. Ch., t. LXII, p. 385, 1908.

32.— DRAPER, Phil. Mag., t. XXIII, p. 388.

tion d'un polymère plus actif de ce dernier ; le fait fut confirmé par FABRE et SILBERMANN (33), d'après des observations thermochimiques, le chlore insolé dégageant plus de chaleur en se combinant que le chlore normal. En fait, comme l'a montré BERTHELOT (35), le fait ne s'observe que si le chlore est humide, ce qui permet la formation de composés oxygénés.

La présence de traces d'oxygène joue peut-être aussi un rôle, comme dans le cas suivant. D'après KELLNER (36), le chlore gazeux, soumis aux étincelles électriques, acquerrait d'une façon durable des propriétés énergiques, ce que RUSZ (37) a confirmé.

Cependant, VERNON (38) n'observa rien de semblable, et, plus récemment, FOSTER (39) d'une part, BRINER et DURAND (40) de l'autre, ont montré que la présence de petites quantités d'oxygène pouvait produire des effets identiques ; le chlore rigoureusement pur ne les donne pas. KÜMMEL et WOBIG (41) constatèrent que l'éclairement ne fait pas varier sensiblement la densité du chlore. D'après WEIGERT (42), le « chlore activé » n'existe pas. Il est donc vraisemblable que c'est à la formation de petites quantités de composés oxygénés du chlore que l'on doit attribuer l'activation de celui-ci par la lumière ou l'électricité.

Densités du chlore. — V. et C. MEYER (43), les premiers, firent des mesures de densités du chlore à température variable ; ils observèrent une diminution à partir de 620°, où

33.— FABRE et SILBERMANN, Ann. Ch. Phys. (3), t. XXXVII, p. 497, 1853.

35.— BERTHELOT, Ann. Ch. Phys. (5), t. V, p. 318, 1875.

36.— KELLNER, Z. El., t. VIII, p. 500, 1902.

37.— RUSZ, Monatsh., t. XXVI, p. 627, 1905.

38.— VERNON, Ch. N., t. LXIII, p. 67, 1891.

39.— FOSTER, Ber., t. XXXVIII, p. 1781, 1905.

40.— BRINER et DURAND, Z. El., t. XIV, p. 706, 1908.

41.— KÜMMEL et WOBIG, Z. El., t. XV, p. 252, 1909 : t. XVII, p. 409, 1911.

42.— WEIGERT, Ann. Phys. (4), t. XXIV, p. 55, 1907.

43.— V. et C. MEYER, Ber., t. XII, p. 1426, 1879.

la valeur trouvée, 2,4, devient à 800° 2,20, etc... Comme ces auteurs l'ont plus tard reconnu, leurs mesures de température étaient inexactes. LANGER et MEYER (44) trouvèrent une densité constante, 2,4, jusqu'à 1200° ; elle décroît ensuite et, à 1400° , devient 2,02. Cependant, LIEBEN (45), puis CRAFTS (46) constatèrent qu'aux températures les plus élevées que l'on puisse atteindre au four Perrot — 1400° —, la dissociation n'était pas sensible. Les expériences plus récentes de REINGANUM (47) montrent qu'à 1137° la densité est encore normale.

Les densités mesurées par V. et C. MEYER avaient atteint 1,61, sans que l'on sache à quelle température cette valeur se rapportait, les mesures pyrométriques étant fausses. PIER (31), employant la méthode des explosions, étudia la chaleur moléculaire du chlore, qui, dès 1300° , est beaucoup plus élevée que ne le voudrait la nature diatomique de ce gaz. Il obtint des valeurs croissantes avec la température: à 1794° , 8,25 au lieu de 5,497. NERNST (48) observa le même fait, et il constata que la chaleur moléculaire est trop élevée à des températures où certainement il n'y a pas dissociation. Il admit, pour expliquer ce fait, que dans la molécule de chlore Cl_2 « les deux atomes sont liés d'une façon plus lâche, et qu'ils peuvent pour cette raison, dès la température ordinaire, exécuter des vibrations qui font varier leur position d'équilibre à l'intérieur de la molécule. Cela amène un accroissement correspondant de l'énergie moléculaire ».

PIER a calculé que la chaleur de dissociation du chlore diatomique était de 113°C .

BROME.

La densité de vapeur normale du brome diatomique est pour le poids moléculaire 79,9 : 5,548. MITSCHERLICH (49) trouva, à basse température, la valeur 5,56.

44. — LANGER et MEYER, Ber., t. XV, p. 2769, 1882.

45. — LIEBEN, C. R., t. LXXXIX, p. 353, 1879.

46. — CRAFTS, C. R., t. XC, p. 183, 1880.

47. — REINGANUM, Phys. Zeits., t. VI, p. 514, 1905.

48. — NERNST, Z. El., t. XVII, p. 265, 1911.

49. — MITSCHERLICH, Ann. Ch. Phys. (2), t. LV, p. 5, 1834.

CRAFTS (46), le premier, observa que, par élévation de température, cette densité diminue et devient de beaucoup inférieure à la normale. Il trouva, à 445° , 5,24, et, au four Perrot, 4,39. MEYER et ZUBLIN (50) trouvèrent, à 1570° , les valeurs 3,78-3,64. Enfin, d'après THOMSON (51), la dissociation commencerait vers 100° sous une pression de 165 mm. La chaleur de dissociation serait, d'après PERMAN et ATKINSON (51 *bis*), 57° C.

La vapeur de brome étant sensiblement diatomique à basse température, des mesures cryoscopiques ont montré, à HERTZ, PATERNO et NASINI (52), qu'il en est de même en solution diluée dans l'eau et dans l'acide acétique.

IODE.

L'iode émet, dès la température ordinaire, des vapeurs violettes, qui deviennent de plus en plus abondantes lorsque la température s'élève. Il bout à $183^{\circ}05$, d'après LADENBURG (53).

DUMAS (54) le premier, déterminant la densité de vapeur au voisinage du point de sublimation trouva une valeur correspondant sensiblement à la formule I^2 (théoriquement : 8,78). Peu après MITSCHERLICH (55) obtenait un résultat identique (8,716). SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST (56) firent des déterminations à la température d'ébullition du soufre, 445° , et trouvèrent 8.70. Plus tard CRAFTS (46) fit des mesures à des températures variables, et il observa que si, à 445° , la densité est 8,657, elle n'est plus, à la température du four Perrot, que 6,01.

50.— MEYER et ZÜBLIN, Ber., t. XIII, p. 435, 1880.

51.— THOMSON, Chem. N., t. LV, p. 252, 1887.

51 b.— PERMAN et ATKINSON, Z. ph. Ch., t. XXXIII, p. 215, 1900.

52.— HERTZ, PATERNO et NASINI, Ber., t. XXI, p. 2153, 1888.

53.— LADENBURG, Ber., t. XXXV, p. 1256, 1902.

54.— DUMAS, Ann. Ch. Phys. (2), t. L, p. 170, 1832.

55.— MITSCHERLICH, Ann. Ch. Phys., (2), t. LV, p. 5, 1834.

56.— DEVILLE et TROOST, Ann. Ch. Phys. (3), t. LVIII, p. 293, 1860.

V. MEYER (57), F. MEIER et CRAFTS (58) observèrent de même des valeurs décroissantes pour la densité de vapeur de l'iode, lorsque la température croissait. Les mesures des températures atteintes étant alors peu précises, il n'y a pas concordance entre les résultats des différents expérimentateurs : le sens du phénomène reste cependant toujours le même. MEIER et CRAFTS obtinrent à 1390° la valeur 5,23. C'est alors que TROOST (59) reprit ces déterminations, et il observa le premier que la densité diminue quand la température croît ou quand la pression diminue. Voici ses chiffres :

1° à pression constante :		2° à température constante (Eh du soute : 445°)	
T = 1235°5	5,82	P = 768 mm.	8,70
1241	5,71	48	7,75
1250	5,65	34.5	7,35

A la température d'ébullition du sélénium, la densité n'est encore que 8,57.

La dissociation de l'iode par l'action de températures élevées a été, en outre, admise par PERMAN (62) et par THIELE (63). Il semble donc bien que la molécule d'iode, tout d'abord diatomique, se dissocie à partir d'une certaine température, environ 600°, en molécules plus simples. D'après DEWAR (64), la coloration des vapeurs est moins intense dans le vide que dans l'air ou les autres gaz.

L'étude détaillée du phénomène a été faite récemment, et elle montre qu'au-dessus de 600°, il existe pour une température donnée, un équilibre parfaitement défini entre les molécules diatomiques et les atomes libres, produits de leur dissociation. STARCK et BODENSTEIN (65) ont fait de très nombreuses mesures de densité de la vapeur d'iode,

57.— V. MEYER, Ber., t. XIII, p. 394, 1010, 1103, 1880.

58.— MEIER et CRAFTS, Ber., t. XIII, p. 851, 1880.

59.— TROOST, C. R., t. LXXXI, p. 55, 1880. — T. VC, p. 30, 1882.

62.— PERMAN, Proc. Roy. Soc., t. VLIII, p. 45, 1890.

63.— THIELE, Z. an. Ch., t. I, p. 277, 1892.

64.— DEWAR, Proc. Roy. Soc., t. LXIV, p. 231, 1898.

65.— STARCK et BODENSTEIN, Z. El., t. XVI, p. 961, 1910.

à des températures et à des pressions très différentes. Comme l'avait observé TROOST, la densité décroît, quand la température augmente ou quand la pression diminue. Ces auteurs ont calculé pour chacun de leurs essais la proportion relative de molécules diatomiques et de molécules monoatomiques en équilibre. Ils ont calculé les constantes d'équilibre à différentes températures, entre 800° et 1200°.

En extrapolant la courbe qui exprime, d'après ces résultats, la densité en fonction de la température, on voit que vers 3000°, la dissociation doit être complète. C'est ce que BJERRUM (66) a pu observer expérimentalement en employant la méthode des explosions. Il brûle dans une bombe un mélange de gaz tonnant et d'acide iodhydrique. Une des parois de la bombe porte un trou dans lequel on place pour servir de manomètre une membrane d'acier incurvée. Un miroir est disposé sur cette membrane de façon à en percevoir toutes les vibrations. Un faisceau lumineux se réfléchit sur le miroir et impressionne une plaque photographique.

Au moment de l'explosion, la pression maxima développée est enregistrée sur cette plaque. A l'aide de cette donnée, l'auteur calcule la température atteinte et le coefficient de dissociation. Il tire aussi, de l'augmentation de la chaleur spécifique, la chaleur de dissociation de l'iode.

Voici les chiffres trouvés d'après les mesures faites par les expérimentateurs indiqués :

Chaleur de formation de I ² à partir des atomes.		Observateurs.
32 Cal.	4	MEIER et CRAFTS.
28	5	DEWAR.
36	8 à (1000°) à vol. constant	STARCK et BODENSTEIN.
35	7 (à 0°)	BJERRUM.

Ces nombres sont concordants.

La dissociation des vapeurs d'iode a en outre été observée

66.— BJERRUM, Z. Ph. Ch., t. LXXXI, p. 281, 1912.

par THOMSON (67) par l'action des étincelles électriques PERMAN (62) a constaté que la décharge maintenue quinze minutes n'augmente pas la dissociation, contrairement à des expériences ultérieures de THOMSON.

Etat de l'iode en solution. — L'iode est soluble dans presque tous les dissolvants utilisés en chimie, dans l'eau et dans de nombreux liquides organiques. Contrairement à d'autres corps, dont les solutions dans des dissolvants différents présentent des aspects toujours comparables, l'iode possède en solution des colorations très différentes suivant les cas. Celles-ci varient du brun-foncé au violet-clair en passant par le rouge. De très nombreux auteurs ont cherché à se rendre compte des causes de ce phénomène, et des théories différentes ont été proposées pour l'expliquer. Les méthodes employées ont été des déterminations de poids moléculaire (cryoscopie, ébullioscopie), et l'étude des spectres d'absorption.

Par des mesures cryoscopiques, PATERNO et NASINI (68) obtinrent dans le benzène et l'acide acétique des valeurs donnant un poids moléculaire compris entre I² et I. MORRIS LOEB (69) observa par la cryoscopie des valeurs beaucoup plus élevées, I⁴ dans l'éther, intermédiaire entre I² et I³ dans le sulfure de carbone. H. GAUTIER et CHARPY (70) étudièrent un très grand nombre de solutions qui, convenablement classées, montraient une variation continue de la coloration et de la constitution des spectres :

Solutions violettes.....	Sulfure de carbone. tétrachlorure de carbone. chloroforme.
— rouges.....	benzine. chlorure d'éthylène. bromure d'éthylène.

67.— THOMSON, Proc. Roy. Soc., t. XLII, p. 343, 1887.

68.— PATERNO et NASINI, Gazz. chim. it., t. XVIII, p. 179, 1888.

69.— LOEB, Z. Ph. Ch., t. II, p. 212, 606, 1888.

70.— GAUTIER et CHARPY, C. R., t. CX, p. 189, 1890.— T. CXI, p. 645, 1890.

Solutions brun-rouge..	toluène, paraxylol.
	bromure et iodure d'éthyle.
— brunes.....	méthylbenzoïle.
	acide acétique.
	éther, alcool, acétone.

Les mesures cryoscopiques donnent des valeurs très variables pour le poids moléculaire. Voici quelques chiffres comparés à ceux de LÆB :

Ether (LÆB)....	Poids moléculaire	507	$\left. \begin{array}{l} I^4 = 508 \\ I^3 = 381 \\ I^2 = 254 \end{array} \right\}$
méthylbenzoïle..	»	484	
benzine.....	»	341	
CS ² (LÆB).....	»	303	

Il y a probablement, dans certains cas, combinaison de l'iode et du dissolvant. On trouve pour les solutions brunes des valeurs voisines de I^1 et il y a dédoublement progressif à mesure que l'on avance vers les solutions violettes : le poids moléculaire tend alors vers I^2 . De plus, l'élévation de température éclaircit les solutions brunes, dont la teinte se rapproche de celle des groupes précédents : il se produit donc une sorte de dissociation.

De très nombreuses déterminations furent faites ultérieurement, par cryoscopie et ébullioscopie, et elles confirment les faits précédemment établis : BECKMANN (71), NERNST (72), LEBLANC et NOYES (73), HERTZ (75), PATERNO et PERATONER (76) WELMANS (78), THIELE (79), ACKROYD (80), BOECKMANN et

71.— BOECKMANN, Z. Ph. Ch., t. V, p. 76, 1890.

72.— NERNST, Z. Ph. Ch., t. VI, p. 16, 1890.

73.— LEBLANC et NOYES, Z. Ph. Ch., t. VI, p. 385, 1890.

74.— WIEDMANN, Pogg. Ann. (2), t. XXXXI, p. 299, 1890.

75.— HERTZ, Z. Ph. Ch., t. VI, p. 358, 1890.

76.— PATERNO et PERATONER, Gazz. chim. it., t. XXI, p. 110, 1891.

77.— KRÜSS et THIELE, Z. Ph. Ch., t. VI, p. 358, 1890.

78.— WELMANS, Z. anal. Ch., t. XXXIII, p. 457, 1894.

79.— THIELE, Z. Ph. Ch., t. XVI, p. 147, 1895.

80.— ACKROYD, Ch. N., t. LXVII, p. 111, 1893.

STOCK (81), ODDO et SERRA (82), VAUBEL (83), BIDDLE (84), STROMHOLM (85), BOECKMANN (86).

L'existence de complexes dans les solutions d'iode, admise pour la première fois par H. GAUTIER et CHARPY, est aujourd'hui bien démontrée.

WIEDMANN (74) remarqua, ce qui confirme les conclusions de ces derniers, que les solutions d'iode dans le sulfure de carbone tendent à devenir brunes quand on les refroidit. D'autre part, KRUSS et THIÈLE (77), ayant obtenu par des mesures cryoscopiques des valeurs supérieures avec les solutions brunes ont admis qu'elles renfermaient des combinaisons d'iode et du dissolvant. LACHMANN (87) remarqua lui aussi que les solutions brunes tendent à devenir violettes quand on les chauffe. Il pensa que l'iode est violet dans les dissolvants dont la formule est saturée, brun au contraire dans ceux qui ont un caractère non saturé. Il se formerait dans ce cas des produits d'addition. Ceux-ci se produisent très probablement même avec des dissolvants saturés.

HILDEBRAND et GLASCOCK (88) ont montré qu'il y avait en effet combinaison molécule à molécule dans les trois dissolvants suivants : alcool, acétate d'éthyle, nitrobenzène.

WÖNTIG (89) a étendu d'une façon très intéressante la portée de cette idée. Il a étudié les spectres d'absorption de très nombreuses solutions d'iode à des températures très différentes, variant entre -90° et $+190^{\circ}$. Du grand nombre de ses expériences il a pu tirer les conclusions suivantes : les solutions se comportent comme des mélanges de deux substances absorbantes, dont les proportions relatives varient avec la température. L'une a un spectre analogue à la vapeur d'iode

81.— BOECKMANN et STOCK, Z. Ph. Ch., t. XVII, p. 107, 1895.

82.— ODDO et SERRA, Gazz. chim. it., t. XXIX, p. 343, 1899.

83.— VAUBEL, J. prakt. Ch. (2), t. LXIII, p. 381, 1901.

84.— BIDDLE, Amer. chem. J., t. XXIX, p. 341, 1903.

85.— STRÖMHOLM, Z. Ph. Ch., t. XXXIV, p. 721, 1904.

86.— BOECKMANN, Z. Ph. Ch., t. LVIII, p. 543, 1907.

87.— LACHMANN, J. am. Chem. Soc., t. XXV, p. 50, 1903.

88.— HILDEBRANDT et GLASCOCK, J. am. Chem. Soc., t. XXXI, p. 26, 1909.— Z. ph. Ch., t. LXXIV, p. 679, 1910.

89.— WÖNTIG, Z. Ph. Ch., t. LXVIII, p. 513, 1909.

diatomique, l'autre a un spectre variant absolument avec le dissolvant. Ces résultats confirmés par les nombreuses mesures cryoscopiques et ébullioscopiques que nous avons rappelées, conduisent à admettre l'existence de complexes dans les solutions. Ceux-ci seraient dissociables et formeraient des équilibres avec leurs produits de décomposition : l'iode et le dissolvant. L'auteur a d'ailleurs pu isoler au cours de son travail le composé d'addition formé avec la pyridine : PyI^2 .

Cette conclusion, qui confirme tous les faits précédemment acquis, doit être adoptée aujourd'hui. Elle repose en effet sur des faits très nombreux accumulés par des expérimentateurs différents.

OXYGÈNE.

Outre l'ozone bien connu, différentes recherches ont pu faire croire à l'existence de plusieurs modifications allotropiques de l'oxygène gazeux. BOHR (90), observant des anomalies dans la détente de ce gaz jusqu'à 0,7 m/m., rapporta le fait à la dissociation de la molécule diatomique en atomes. Il n'en est rien d'après THIESEN (91).

LADENBURG et LEHMANN (92) crurent de même avoir obtenu une modification de l'oxygène, plus dense cette fois. Ils observèrent, dans le spectre de l'ozone concentré, cinq raies rouges n'appartenant pas à l'ozone. Ils supposèrent l'existence d'une molécule de poids moléculaire 51,5 ($\text{O}^{3,22}$). Leurs conclusions ne sont généralement pas admises.

JANSEN (93), d'autre part, étudiant le spectre de l'oxygène fortement comprimé observa, à partir de certaines valeurs de la pression, la production d'un spectre nouveau, dont l'intensité croissait proportionnellement au carré de la pres-

90.— BOHR, Wied. Ann., t. XXVII, p. 459, 1886.

91.— THIESEN, Drud. Ann., t. VI, p. 280, 1901.

92.— LADENBURG et LEHMANN, Ann. Phys. (4), t. XXI, p. 316, 1906.

95 b. — HARRIES, Z., El. t. XVIII, p. 129, 1912; Ber, t. XV, p. 936, 1912.

93.— JANSEN, C. R., t. CXX, p. 1306, 1895.

sion. D'autre part, DOLEZALEK (94) remarqua que les pressions partielles de l'oxygène et de l'azote, dans la tension de vapeur de l'air liquide, ne correspondent pas à ce qu'elles devraient être théoriquement. Il interpréta ce fait en supposant qu'il existe des molécules O^4 , partiellement dissociées, et formant un équilibre $O^4 \rightleftharpoons 2O^2$. Cette explication rend compte des observations de JANSEN. Elle est admise aujourd'hui, et d'après DRUCKER (95), beaucoup de gaz et de liquides constitueraient des mélanges de cette sorte. L'oxygène fortement comprimé et la vapeur d'oxygène renferment donc des molécules tétratomiques.

D'autre part, HARRIES (95 bis) a supposé que l'ozone peut renfermer de l'« oxozone » O^4 , d'après certaines réactions d'addition réalisées sur des composés organiques.

OZONE.

Toutes les recherches entreprises pour disloquer la molécule diatomique d'oxygène à haute température, sont restées vaines. Dans toutes les conditions où l'on pourrait attendre un résultat, on obtient un corps dont la molécule est triatomique, l'ozone. L'oxygène monoatomique doit posséder une grande puissance de réaction. BRINER et WROCZYNSKI (96) lui attribuent une part dans la formation de l'acide sulfurique des chambres de plomb, où il se produit par la dissociation du bioxyde d'azote. En tous cas, lorsque l'oxygène atomique se forme aux dépens de l'oxygène diatomique, il se combine immédiatement à celui-ci pour donner l'ozone. L'oxygène est, jusqu'ici, le seul corps simple sur lequel ce fait ait été observé.

Historique. — VAN MARUM (97) observa, le premier, en 1785, que l'air dans lequel éclatent des étincelles électriques

94.— DOLEZALECK, Ref. Z. Angew. Ch., p. 2460, 1909.

95.— DRÜCKER, Z. Ph. Ch., t. LXVIII, p. 616, 1909.

— Journ. Phys. Ch. (2), t. LXXII, p. 278, 1905

96.— BRINER et WROCZYNSKI, C. R., t. CLVII, 1913.

97.— VAN MARUM, Mémoire sur l'électricité, 1781.

acquiert une odeur spéciale analogue à celle qui émane des bâtons de phosphore. On l'appela l'odeur électrique et ce n'est que longtemps après que l'on pensa à chercher la cause de sa production. En 1840, SCHÖNBEIN (98) remarqua que cette même odeur se produit à l'électrode positive, au cours de l'électrolyse de l'eau et seulement si l'électrode est faite d'un métal très peu oxydable, comme l'or ou le platine. De même on ne l'observe pas si la solution électrolysée est facilement oxydable. Ce savant fit de nombreuses observations fort précises. Il remarqua les analogies de propriétés du composé formé avec le chlore et le brome, et il lui donna le nom qu'il porte encore aujourd'hui, l'ozone. Il se méprit sur sa nature en admettant que c'était un élément, et qu'il entraînait dans la constitution de l'azote considéré comme un corps composé. MARIGNAC (99) montra que cette interprétation est mauvaise, et que l'azote n'est pas nécessaire à la production de l'ozone. Il en étudia quelques nouvelles propriétés. Pour connaître la véritable nature de ce corps nouveau, de nombreuses recherches furent entreprises. On émit à ce sujet, diverses hypothèses : les uns admettaient que c'était un état allotropique de l'oxygène, les autres que c'était un oxyde supérieur d'hydrogène HO^3 (BAUMERT) (100).

MARIGNAC (99) attaqua cette dernière hypothèse. FABRE et SILBERMANN (101) déduisirent, d'études calorimétriques, que l'ozone devait être une modification moléculaire de l'oxygène lui donnant les propriétés de l'oxygène naissant, sans changer son volume. HOUZEAU (102) reprit, peu après, la même comparaison. FRÉMY et BECQUEREL (103) observèrent que si l'on met dans un tube fermé de l'oxygène et une solution

98.— SCHÖNBEIN, C. R., t. X, p. 706, 1840.

99.— MARIGNAC, Ann. Chim. Phys. (3), t. XIV, p. 252, 1845.

— Arch. Sc. Phys. Nat., t. XXIV, p. 384, 1853.

100.— BAUMERT, Ann. Ch. Phys. (3), t. XXXIX, p. 477, 1853.

101.— FABRE et SILBERMANN, Ann. Ch. Phys. (3), t. XXXVI, p. 5, 1852.

102.— HOUZEAU, C. R., t. XL, p. 906, 1855. — T. XXXXIII, p. 34, 1857.

103.— FRÉMY et BECQUEREL, Ann. Ch. Phys. (3), t. XXXV, p. 62, 1852.

d'iode de potassium, puis que l'on fait passer pendant plusieurs jours des étincelles électriques, tout le gaz disparaît.

ANDREWS (104), puis SORET (105) démontrèrent aussi nettement que l'ozone ne contient pas d'hydrogène. Celui-ci démontra que les essences de térébenthine et de cannelle l'absorbent complètement : cette absorption est sensiblement double de celle que produit dans un volume égal d'oxygène ozonisé, l'iode de potassium. Il conclut que la densité de l'ozone est une fois et demie celle de l'oxygène. La mesure de la vitesse de diffusion le conduisit au même résultat.

Préparation.

Les méthodes permettant d'obtenir de l'oxygène ozonisé, sont aujourd'hui très nombreuses. Il est intéressant de remarquer que les agents physiques qui lui donnent naissance sont des agents puissants de dissociation moléculaire.

Chaleur.— TROOST et HAUTEFEUILLE (106), les premiers, constatèrent, à l'aide d'un tube chaud et froid, dont le tube central était en argent, la formation de l'ozone aux dépens de l'oxygène à température élevée. Il se produit du peroxyde d'argent sur le tube et si l'on extrait par un artifice les gaz formés, on y retrouve de l'ozone. C'est un exemple très net d'un corps se formant à une température très supérieure à celle de sa décomposition. Il illustre de façon frappante la loi du déplacement de l'équilibre de LE CHATELIER. La présence de l'ozone dans l'oxygène ne peut être pratiquement décelée qu'aux températures supérieures à 1000°. Si l'on abaisse la température d'un mélange oxygène-ozone en équilibre à une température donnée, il doit se produire une transformation tendant à élever la température; de l'ozone se dé-

104.— ANDREWS, Ann. Ch. Phys. (3), t. XXXXVII, p. 181, 1856.

— Phil. Trans., p. 12, 1856.

105.— SORET, C. R., t. XXXVIII, p. 445, 1854.— T. LVI, p. 390, 1863.

106.— TROOST et HAUTEFEUILLE, C. R., t. LXXXIV, p. 496, 1877.

truira, ce qui dégagera de la chaleur. La formation de l'ozone est en effet endothermique. La proportion d'ozone produite par l'action de la chaleur dans l'oxygène ne croît cependant pas constamment avec la température. Elle passe par un maximum, comme nous l'avons déjà dit, lorsque la molécule d'oxygène peut se dissocier. La formation d'ozone aux dépens des atomes, est alors exothermique.

De nombreux auteurs ont montré qu'il se forme de l'ozone dans les flammes : CUNDALL (107), MANCHOT (108).

Electrolyse. — L'électrolyse de l'eau acidulée donne de l'oxygène ozonisé; c'est ainsi que le préparèrent les premiers savants qui l'ont obtenu. BERTHELOT (109) étudia sa formation dans ces conditions : si l'on électrolyse de l'eau acidulée sulfurique, il se produit en outre de l'eau oxygénée et de l'acide persulfurique. KREEMAN (110) a remarqué que les conditions les plus favorables à un bon rendement en ozonesont les suivantes : électrodes d'oxyde puce de plomb et solution d'acide sulfurique.

Décharges électriques. — On doit à FRÉMY et BECQUEREL (103), une méthode pratique pour obtenir à la température ordinaire de l'oxygène ozonisé, de concentration assez élevée. Elle consiste à soumettre l'oxygène à des décharges obscures dans un tube à effluves. BERTHELOT a imaginé un appareil aujourd'hui classique. HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS (111) étudièrent cette préparation avec beaucoup de soin, et ils observèrent que l'augmentation de pression et l'abaissement de température accroissent la proportion d'ozone. L'azote et l'hydrogène ont une action de présence du même sens. CHASSY (112), puis BRINER et DURAND (113), ont étudié

107.— CUNDALL, Ch. N., t. LXI, p. 119, 1890.

108.— MANCHOT, Ber., t. XXXXII, p. 71, 1878.

109.— BERTHELOT, C. R., t. LXXXVI, p. 71, 1878. — T. LXXXVIII, p. 50, 1879.

110.— KREEMAN, Z. an. Ch., t. XXXVI, p. 403, 1903.

111.— HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS, C. R., t. LXXXIX, p. 432, 1879. — T. XCI, p. 522, 1880.

112.— CHASSY, C. R., t. CXXXXIII, p. 220, 1906.

113.— BRINER et DURAND, C. R., t. CVI, p. 1272, 1907.

récemment les conditions de formation de l'ozone à basse température dans l'effluve, en fonction des constantes de l'appareil et des tensions utilisées. (Voir à ce sujet la thèse de OTTO) (114).

L'énergie électrique peut être utilisée sous des formes très différentes. Les étincelles ordinaires, d'après FRÉMY et BECQUEREL (103), ou l'arc électrique peuvent être employés et ils donnent des rendements différents. Le mode d'action peut, dans ces deux cas, être rapporté à une action calorifique. Les mouvements qui se produisent dans la masse gazeuse provoquent des variations brusques de température, de sorte qu'en somme, on trouve ici beaucoup d'analogie avec l'action du tube chaud et froid.

On a aussi employé pour la production de l'ozone l'électricité à haute tension (WRIGHT) (115), le tube de GEISSLER (GOLDSTEIN) (116).

Lumière.— On sait que les actions protochimiques sont comparables, par leurs effets, à des actions calorifiques, les vibrations actives étant, dans les deux cas, de faible longueur d'onde. LÉNARD (117), puis GOLDSTEIN (116), observèrent que la lumière ultraviolette, agissant sur l'oxygène, y produit de petites quantités d'ozone. BORDIER et NOGIER (119) ne purent le mettre en évidence. VON AUBEL (120), put de nouveau le caractériser, ainsi que FISCHER (121) et que THIELE (122). L'odeur qui se dégage d'une lampe à mercure en quartz est bien due à l'ozone. D'après WEIGERT (123), ce sont les rayons de l'ultra-violet moyen qui lui donnent naissance.

114.— OTTO, Recherches sur l'ozone. Paris, 1897.

115.— WRIGHT, Pogg. Ann., t. CLII, p. 162, 1874.

116.— GOLDSTEIN, Ber., t. XXXVI, p. 3042, 1903.

117.— LÉNARD, Ann. Phys., t. I, p. 486, 1900.

119.— BORDIER et NOGIER, C. R., t. CXXXVII, p. 354, 1908.

120.— VON AUBEL, C. R., t. CIL, p. 983, 1909.— T. CL, p. 96, 1910.

121.— FISCHER, Ber., t. XXXII, p. 2228, 1909.

122.— THIELE, Z. ang. Ch., t. XXII (2), p. 2472, 1909.

123.— WEIGERT, Ber., t. XXXVI, p. 815, 1913. Z. El., t. XIV, p. 591, 1908.

Il est d'ailleurs important de constater que, dans les mêmes conditions, la lumière ultra-violette détruit l'ozone. L'ozone, en effet, absorbe l'ultra-violet de grande longueur d'onde (ultra-violet initial), et il se décompose pour donner de l'oxygène. Le phénomène a été observé par WEIGERT (123) et par VON BAHR (124).

Réactions chimiques. — L'ozone peut aussi prendre naissance au cours de certaines réactions chimiques. Sa formation étant endothermique, exige qu'il se produise en tous cas à côté de lui, un autre corps dont la formation soit exothermique.

Oxydations lentes. — Lorsque le phosphore s'oxyde lentement à l'air humide, il se forme de l'ozone, si la température est supérieure à 7 ou 8°. La présence de traces d'eau est nécessaire (SCHONBEIN (125), (LEEDS) 126). En même temps, le phosphore devient lumineux dans l'obscurité. La production de cette phosphorescence est liée à celle de l'ozone ; en dessous de 7°, on n'observe ni l'un ni l'autre. Toute influence agissant sur l'un des deux phénomènes, agit sur l'autre.

De nombreuses essences (térébenthine, cannelle, essence d'amandes amères) en s'oxydant lentement à l'air, acquièrent les mêmes propriétés que si elles avaient dissout de l'ozone. D'après BERTHELOT, un grand nombre de carbures aromatiques présentent la même caractère.

Combustions vives. — La question de savoir si, au cours des combustions vives, l'ozone peut prendre naissance, a suscité de nombreuses discussions. Elle n'est pas résolue. Certains admettent la formation d'ozone (LÖW (127), THAN (128), d'autres la nient (ILOSVAY DE ILOVA (129), LEEDS (126).

124. — VON BAHR, Ann. Phys., t. XXXIII, p. 598, 1910.

125. — SCHÖNBEIN, Bul. Soc. ch., t. VII, p. 238, 1867.

126. — LEEDS, Lieb. Ann., t. CLXXXVIII, p. 30, 1879.

127. — LÖW, Jahresb. techn., t. LXV, p. 169, 1870.

128. — THAN, J. prakt. Ch. (2), t. I, p. 415, 1870.

129. — ILOSVAY DE ILOVA, Bull. Soc. ch. (3), t. VIII, p. 360, 1892.

Autres réactions.— HOUZEAU (102) signala le premier qu'il se forme de petites quantités d'ozone dans l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum. Il en serait de même, d'après lui, du permanganate de potasse traité par le même acide. Cette dernière affirmation a été contestée par ILOSVAY DE ILOVA. L'action des acides sur les peroxydes et les persels, est aujourd'hui utilisée pour préparer l'ozone.

MOISSAN (130) a montré que le fluor décompose l'eau en donnant de l'ozone. Il a pu obtenir, ainsi, de l'ozone très concentré. Enfin, P. CURIE (131) observa, le premier, que l'air est ozonisé au voisinage des sels de radium.

Propriétés.— L'ozone a pour densité 1,658, c'est-à-dire une fois et demi celle de l'oxygène (1,1052).

L'ozone, qui a été liquéfié pour la première fois par HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS (111), puis par CAILLETET (132), peut très facilement être obtenu aujourd'hui à l'état liquide ; on refroidit, à l'aide d'air liquide, une partie de l'appareil où se produit l'ozone, et qui a été disposé à cet effet. Le liquide bleu indigo foncé obtenu a été étudié par TROOST (133) : il bout à -119° .

Il résulte, des expériences de TROOST et HAUTEFEUILLE, que l'ozone n'est stable qu'à température élevée. Il peut prendre naissance à froid sous l'influence d'une énergie étrangère, mais il n'est pas stable et il se décompose lentement. La formation de l'ozone est, comme nous l'avons vu, endothermique : sa chaleur de décomposition est, d'après BERTHELOT (134), 30°C ; d'après JAHN (135), 34°C par molécule.

La nature endothermique de l'ozone, liée à son instabilité à basse température, lui donne, dans certaines circonstances, des propriétés explosives. Lorsque, à l'état gazeux, il est mêlé d'une forte proportion d'oxygène, celui-ci joue le rôle

130.— MOISSAN, Ann. Ch. Phys. (6), t. XXIV, p. 224, 1891.

131.— P. CURIE, C. R., t. CXXXIX, p. 823, 1899.

132.— CAILLETET, C. R., t. LXXXIV, p. 1249, 1882.

133.— TROOST, C. R., t. CXXVI, p. 1751, 1898.

134.— BERTHELOT, C. R., t. LXXXII, p. 1281, 1876.

135.— JAHN, Z. an. Ch., t. XXXII, p. 203, 1904.— T. XXXVIII, p. 260, 1906.— T. LX, p. 292, 1908.

d'une masse inerte et il empêche la température de s'élever rapidement en activant la décomposition. Il n'en est plus de même avec l'oxygène ozonisé à forte teneur ou l'ozone liquide. Quoique la température soit très basse dans ce dernier cas, LADENBURG (136) observa plusieurs explosions. De même, une explosion s'est produite en 1912, à Prague, au laboratoire du professeur ROTHMUND, avec l'oxygène ozonisé à 50 $\frac{0}{0}$.

D'après FISCHER (137), la force électromotrice de la chaîne ozone-oxygène est 0,46 volts ; d'après JAHN (135), 0,64. J. MEYER (138) a calculé la proportion d'ozone en équilibre, avec l'oxygène à une température donnée. Voici quelques-uns de ses chiffres :

0°.....	9,55	10^{-16} vol. $\frac{0}{0}$
500°.....	9,60	10_{-5}
1000°.....	2.21	10^{-2}
2000°.....	0.88	
5000°.....	12,74	

L'ozone, amené en faux équilibre aux basses températures, se détruira donc jusqu'à une limite infiniment reculée. En pratique, on ne peut le mettre en évidence qu'à 1000°.

Il est intéressant de considérer la vitesse de sa décomposition. ANDREWS (139) croyait que la décomposition ne se produit pas avant 237° ; en fait, c'est vers cette température que la vitesse devient sensible. Elle croît avec la température. C'est ce qui explique pourquoi l'oxygène ozonisé, brusquement comprimé, se détruit vivement avec explosion. BERTHELOT (140) a montré que la vitesse de destruction croît de plus en plus avec la richesse en ozone. C'est pourquoi, dans la préparation, on ne peut obtenir un rendement qui dépasse une certaine concentration.

La décomposition de l'ozone en faux équilibre est facilitée et activée par la présence de catalyseurs : corps poreux, humidité, oxydes métalliques, etc...

136.— LADENBURG, Ber., t. XXXI, p. 2508, 1898.

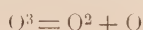
137.— FISCHER, Ber., t. XXXIX, p. 966, 1906.

138.— J. MEYER, Samml. Vort., t. XV, p. 64, 1909.

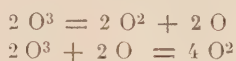
139.— ANDREWS, Ann. Ch. Phys. (3), t. XXXXVII, p. 181, 1856.

140.— M. BERTHELOT, Ann. Ch. Phys. (5), XII, p. 453, 1877.

Il est intéressant de se rendre compte du mode de décomposition de l'ozone. D'après WARBURG (141), la décomposition catalytique est monomoléculaire :



PEARMAN et GREAVES (142) arrivèrent à la même conclusion. Lorsque la décomposition de l'ozone se fait librement, elle a, d'après WARBURG et d'après CLÉMENT (143), une allure bimoléculaire. S'-JAHN a montré qu'il y a deux degrés de réaction :



Les constantes de vitesse de la décomposition croissent très rapidement avec la température.

A cause de son instabilité et de sa facile décomposition, l'ozone possède des propriétés chimiques remarquables. Il agit sur un très grand nombre de corps pour les oxyder : toutefois, la présence de traces d'humidité est nécessaire. Il ne réagit ni sur l'hydrogène, ni sur l'azote.

L'ozone est un constituant de l'air, qui en renferme 0^m0002 à 0^m001 pour 100 litres (ZENGER) (144).

TRAUBE (145) pense que la formule suivante peut lui être attribuée :



D'après BRÜHL (146), qui s'appuie sur son pouvoir réfrigérant, et d'après WALKOWICZ (147), on doit adopter le schéma suivant :



141.— WARBURG, Ann. Phys. (4), t. IX, p. 1286, 1902. — T. XIII, p. 1080, 1904.

142.— PEARMAN et GREAVES, Proc. Roy. Soc., t. LXXX, p. 353, 1908.

143.— CLÉMENT, Ann. Phys. (4), t. XIV, p. 341, 1904.

144.— ZENGER, Sitz. Acad. Wien., t. XXIV, p. 78, 1857.

145.— TRAUBE, Ber., t. XXVI, p. 1476, 1893.

146.— BRÜHL, Ber., t. XXVIII, p. 2847, 1895.

147.— WALKOWICZ, Ch. N., t. LXIX, p. 55, 1894.

SOUFRE.

Le soufre bout à 448° . A l'état liquide, il possède déjà, à des températures inférieures à son point d'ébullition, une tension de vapeur sensible. Cette vapeur, avant le point d'ébullition et dans son voisinage possède une couleur rouge qui peut être comparée à celle des solutions de bichromate de potassium. Si l'on élève la température, cette teinte s'éclaircit d'une façon très sensible (HOWE et HAMMER) (148).

DUMAS (149) observa le premier que la densité du soufre qui, au voisinage de la température d'ébullition est 6,6, n'est plus à 524° que 2,2. MITSCHERLICH (150) obtint aussi, vers le point d'ébullition les valeurs suivantes, 6,51, 6,61. MEYER (151) retrouva les observations de DUMAS ; il trouva 6,58 au-dessous du rouge et 2,20, à une température élevée qu'il croit être 1500° . Dans le premier cas, selon lui, la densité se rapporte à des molécules S^6 , dans le second à des molécules S^2 . DEVILLE et TROOST (152) trouvèrent à 1034° : 2,20, TROOST (153) à 665° : 2,94, 2,92.

D'après BECKMANN, la densité au point d'ébullition serait supérieure à S^6 : elle correspondrait à S^8 ; d'après KRAUSE et MEYER (154) à S^7 . BILTZ (155) revient à l'opinion de BECKMAN ; dès l'ébullition des molécules S^8 se dissocieraient graduellement, de façon à être complètement transformées en molécules S^2 à 900° . La courbe de dissociation est régulière. On ignore quelles molécules intermédiaires peuvent se former. Dans le but de connaître les termes de passage entre S^8 et S^2 , BILTZ et PREUNER (156) ont déterminé l'isotherme de la

148.— HOWE et HAMMER, J. Am. chem. Soc., t. XX, p. 757, 1898.

149.— DUMAS, Ann. Ch. Phys. (2), t. L, p. 170, 1832.

150.— MITSCHERLICH, Ann. Ch. Phys. (2), t. LV, p. 5, 1833.

151.— MEYER, Ber., t. XI, p. 2256, 1878.— T. XII, p. 1112, 1879.

152.— DEVILLE et TROOST, Ann. Ch. Phys. (3), t. LVIII, p. 298, 1860.

153.— TROOST, C. R., t. VC, p. 30, 1882.

154.— KRAUSE et MEYER, Z. ph. Ch., t. VI, p. 5, 1890.

155.— BILTZ, Z. ph. Ch., t. II, p. 290 — T. III, p. 228, 1889.

156.— BILTZ et PREUNER, Z. ph. Ch., t. XXXIV, p. 732, 1903.

dissociation du soufre à la température d'ébullition de ce corps (480°), entre des pressions variant de 14 à 540 mm. Les valeurs obtenues ne concordent pas du tout avec ce que permet de prévoir l'une des équations :



Il faut admettre que les trois réactions se superposent. PREUNER et SCHUPP (157) ont repris la même étude à des températures différentes, de 300° à 850°. Les courbes obtenues concordent avec les isothermes théoriques construits dans l'hypothèse où la vapeur de soufre est un mélange de molécules S^8 , S^6 , S^2 .

PREUNER et BROCKMÖLLER (158) ont peu après confirmé ces résultats. STAFFORD et WARTENBERG (159) ont aussi repris l'étude de la dissociation des molécules S^8 . Ils emploient la méthode des conductibilités calorifiques : on sait que celles-ci croissent très rapidement avec la température s'il y a dissociation. Ils concluent qu'entre 250 et 500°, il se produit $\text{S}^8 \rightleftharpoons 4 \text{S}^2$ en passant par S^6 .

BUDDE (160) a appliqué la méthode des explosions à l'étude de la dissociation des molécules diatomiques en atomes simples. Elle s'opère vers 1800° — 2300°.

Voici les chaleurs de formation des différentes molécules de soufre :

S^2 à partir des atomes	120 ^c	BUDDE.
S^8 — — mol. S^6	29	
S^6 — — mol. S^2	64	

BJERRUM (66) a voulu reprendre ces expériences afin d'en confirmer les conclusions. Il a obtenu des résultats discordants dont l'interprétation n'était pas possible. Il pense qu'aux températures de 3000° qu'il atteint, il peut se faire de l'anhydride sulfureux par l'action du soufre sur l'eau, ce qui fausse évidemment ses mesures.

157.— PREUNER et SCHUPP, Z. ph. Ch., t. LXVIII, p. 129, 1909.

158.— PREUNER et BROCKMÖLLER, Z. ph. Ch., t. LXXXI, p. 129, 1912.

159.— STAFFORD et WARTENBERG, Z. ph. Ch., t. LXXVII, p. 66, 1911.

160.— BUDDE, Z. an. Ch., t. LXXVIII, p. 169, 1912.

Etat du soufre dissout. — Les déterminations cryoscopiques de HERTZ, PATERNO et NASINI (161) indiquent que le soufre a une molécule S^6 dans le benzol ; celles de BÖCKMANN (162) réalisées dans l'iodure de méthylène concluent à l'existence de molécules S^8 . ORNDORFF et TERRASSE (163) ont trouvé S^9 dans le monochlorure de soufre. Enfin ARONSTEIN et MEIHZEN (164), utilisant le toluène, le xylène et la naphthaline trouvèrent des résultats analogues à ceux de BÖCKMANN par ébullioscopie. Le sulfure de carbone conduit à la même conclusion, et de plus, il apparaît à ces auteurs que le soufre clinorhombique, le soufre orthorhombique et le soufre liquide possèdent une molécule S^8 .

SÉLÉNIUM.

Peu de faits ont été apportés relativement aux différents états moléculaires que peut présenter le sélénium à l'état de vapeur. Cette vapeur est jaune dès la température d'ébullition. DEVILLE et TROOST (152) lui trouvèrent, à 860° , la densité 7,67 et à 1034° , 6,37, toutes deux intermédiaires entre Se^3 et Se^2 . Il semble bien y avoir dissociation par élévation de température. A 1420° , en effet, la densité est 5,6, ($Se^2 = 5,5$).

D'après SZARVASSI (165) elle correspondrait encore à une molécule diatomique à 1050° , et aussi à 1800° , d'après BILTZ (166). WARTENBERG (167) trouva 4,12 à 2080° , ce qui indique un commencement de dissociation en atomes.

PREUNER et BROCKMÖLLER (140) pensent qu'à basse température il y a des molécules Se^6 se dissociant de suite en molécules Se^2 . La dissociation serait totale à 800° .

161.— HERTZ, PATERNO et NASINI, Ber., t. XXI, p. 2153, 1888.

162.— BÖCKMANN, Z. ph. Ch., t. XXXVI, p. 833, 1901.

163.— ORNDORFF et TERRASSE, Am. chem. G., t. XVIII, p. 173.

164.— ARONSTEIN, et MEIHZEN, Centr., t. II, p. 1194, 1898. — t. II, p. 392, 1900.

165.— SZARVASSI, Ber., t. XXX, p. 1244, 1897.

166.— BILTZ, Z. ph. Ch., t. XIX, p. 385, 1896.

167.— WARTENBERG, Z. an. Ch., t. LVI, p. 331, 1906.

Etat du sélénium dissout. — Peu de faits ont été apportés pour connaître l'état du sélénium en solution. BECKMANN (168), en faisant des déterminations ébullioscopiques avec l'iode comme dissolvant, obtint des valeurs concordant sensiblement au Se^2 en solution concentrée et des valeurs beaucoup plus faibles en liqueur étendue. La cryoscopie donne des résultats identiques, OLIVARI (169) a fait de nombreuses mesures en utilisant des dissolvants crosopiques variés, dans le chlorure mercurique, il trouva Se^3 pour de fortes dilutions. Par concentration, on tend vers Se^6 . Dans l'iode il retrouva les résultats de BECKMANN.

TELLURE.

La vapeur jaune d'or du tellure a les densités suivantes à différentes températures :

1390°.....	9,00.	DEVILLE et TROOST (152).
1439°.....	9,08.	
1750°-1800° ..	9,12.	BILTZ (166).
2070°.....	6,80.	WARTENBERG (167).

La densité 8,83 correspondant à Te^2 , on voit que c'est vers 2000° que la dissociation en atomes commence à être sensible.

AZOTE.

D'après TEUDT (170), l'air chauffé sous la pression atmosphérique présente une dilatation supérieure à celle que prévoit la loi de GAY LUSSAC ; on trouve à 400° des écarts atteignant 3 % ; l'azote et l'oxygène pure ne présentent pas cette anomalie, De plus l'azote de l'air, étant en solution dans l'eau, on ne peut l'extraire complètement par le vide. L'auteur suppose pour expliquer ces anomalies l'existence dans l'air d'une modification allotropique par polymérisation de l'azote

168.— BECKMANN, Z. an. Ch., t. LXIII, p. 63, 1909.

169.— OLIVARI, Assi Ac. Lincei, t. XVIII (2), p. 384, 1909.

170.— TEUDT, Z. Ph. Ch., t. XXVI, p. 43, 1898.

diatomique. J. MEYER (171) a fait remarquer que beaucoup de gaz sont difficiles à extraire de leurs solutions, et qu'on ne saurait voir là une propriété particulière à l'azote. Les écarts du coefficient de dilatation restent cependant inexpliqués.

ANDREWS et TAIT (172) observèrent que l'azote soumis à l'action de l'effluve ne change pas de volume. THOMSON et THRELFALL, faisant passer des décharges électriques dans de l'azote sous faible pression (20 mm.), observèrent une contraction de 8 à 10 $\frac{0}{10}$. Le gaz obtenu chauffé à 100°, reprend sa densité normale. THRELFALL (173) n'a pu observer le même fait avec de l'azote pur.

Azote actif de Strutt.

Récemment STRUTT (174), faisant passer des décharges électriques dans de l'azote observa que le produit résultant possède des affinités chimiques très vives. TIEDE (175) a bien supposé que cela devait être attribué à la présence de traces d'oxygène dans l'azote employé, mais il n'en a pas apporté la preuve certaine. STRUTT d'autre part a étudié l'influence sur le phénomène des impuretés que l'azote employé peut renfermer. Il a montré que la présence de 2 $\frac{0}{10}$ d'oxygène l'empêche absolument et que des traces de vapeur d'eau sont défavorables à sa production. D'autre part l'azote employé a été purifié par le phosphore ou par l'oxyde de cuivre. Dans tous les cas, les observations ont été les mêmes.

L'azote actif se forme par action de la décharge avec condensateur ; on observe une luminosité jaune du gaz, qui disparaît par chauffage pour reparaître par refroidissement. STRUTT explique provisoirement le phénomène par une recombinaison d'atomes dissociés. Ce n'est là qu'une hypo-

171.— J. MEYER, *Wall. Fortschritt. Gött.*, p. 540, 1909.

172.— ANDREWS et TAIT, *Proc. Roy. Soc.*, t. IX, p. 606, 1858.

173.— THRELFALL, *Phil. Mag.* (5), t. XXXV, p. 1, 1893.

174.— STRUTT, *Proc. Roy. Soc. (A.)*, t. LXXXV, p. 219, 1911. — T. LXXXVII, p. 179, 1912. — T. LXXXVIII, p. 539, 1913. — *Rev. Gén. Sc.*, p. 391, 1911.

175.— TIEDE, *Ber.*, t. XXXXVI, p. 340, 1913.

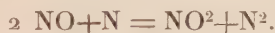
tèse. Aucune donnée précise n'existe encore sur la nature exacte du composé formé.

Son spectre présente sept bandes complexes qui n'ont jamais été signalées comme appartenant à l'azote, et ses propriétés chimiques très intéressantes méritent d'être rapportées.

Sous l'action de l'azote actif de STRUTT, le phosphore blanc se transforme en phosphore rouge. Les vapeurs de nombreux corps simples : cadmium, zinc, arsenic, sodium, soufre, se combinent pour donner des azotures, réaction que l'azote ordinaire ne produit pas dans les mêmes conditions. Ces azotures traités par l'eau dégagent de l'ammoniac, ce qui fixe bien leur nature. Le chlorure de soufre donne un précipité jaune-clair qui est de l'azoture de soufre ordinaire, le sulfure de carbone donne un azoture de soufre polymérisé (NS) x insoluble dans la benzine et le chloroforme, et du monosulfure de carbone polymérisé, lui aussi. La réaction peut s'écrire :



Le bioxyde d'azote donne du peroxyde et de l'azote ordinaire :



Beaucoup de matières organiques sont attaquées. Il se forme le plus souvent de l'acide cyanhydrique.

Le tétrachlorure de carbone dégage du cyanogène. Si la molécule contient du chlore, il se produit du chlorure de cyanogène. La benzine donne du benzonitrile et vraisemblablement aussi de la phénylcarbylamine.

Il serait intéressant de connaître la véritable nature de cet azote actif, dont les réactions ont encore été peu étudiées. Aucun fait précis n'a encore été apporté à ce sujet par l'auteur.

Les conclusions de STRUTT, confirmées par KÆNIG et ELÖD (176), ont été attaquées par COMTE (177), puis de nouveau par TIÈDE et DOMCKE (178). Ceux-ci ont montré que si l'on

176.— KOENIG et ELÖD, *Phys. Ztschr.*, t. XIV, p. 165, 1913.

177.— COMTE, *Phys. Ztschr.*, t. XIV, p. 74, 1913.

178.— TIÈDE et DOMCKE, *Ber.*, t. XXXVI, p. 4095, 1913

prenait toutes les précautions nécessaires pour que l'azote soit privé de toute trace d'oxygène, aucun phénomène particulier ne peut être observé sous l'action des étincelles. Ces auteurs semblent, par des expériences fort précises, avoir définitivement réglé la question de l'azote actif, par la négative. Toutefois certaines réactions restent inexplicables.

PHOSPHORE.

Les nombreuses observations qui ont été faites sur la densité de vapeur du phosphore à différentes températures se trouvent rapportées dans le tableau suivant ($P^i = 4,29$).

Température	Densité	Auteur
	4,42	DUMAS (179).
	4,58	MITSCHERLICH (150).
932°	4,50	DEVILLE et TROOST (152)
1480°	3,63	MEYER et BILTZ (180).
1700°	3,15	»
Rouge-blanc	2,15	MENSCHING et MEYER (181)

La dissociation des molécules tétratômiques semble commencer à 1.000°. STOCK, GIBSON et STAMM (182) pensent qu'elle devient sensible vers 700°, et les proportions des deux espèces de molécules en présence sont, d'après eux, sous pression de 760 mm. :

Température	
800°	0,01 % de molécules. P^2
1,000	0,10
1,200	30,

sous 190 mm. :

1.200°	60.
--------	-----

Ils concluent de leurs essais à la chaleur de dissociation suivante : 50° C₀₃ à 1.000°. PREUNER et BROCKMEYER (158)

179.— DUMAS, Ann. Ch. Phys. (2), t. L, p. 170, 1832.

180.— MEYER et BILTZ, Ber., t. XXII, p. 725, 1889.

181.— MENSCHING et MEYER, Ber., t. XX, p. 1833, 1887.

182.— STOCK, GIBSON et STAMM, Ber., t. XXXV, p. 3527, 1912.

ont trouvé des courbes de dissociation analogues aux précédentes. Ils ont admis l'existence d'atomes de phosphore, à des températures plus élevées, fait que STOCK a contesté.

Ces expériences sont ici particulièrement intéressantes, car la trempe des vapeurs chauffées à 1.200° donne presque exclusivement du phosphore rouge, fait important pour établir les relations de celui-ci avec le phosphore blanc.

Etat du phosphore dissout. — D'après BOECKMANN (183), l'ébullioscopie dans le sulfure de carbone donne des résultats conduisant à une molécule tétratomique. HERTZ, PATERNO et NASINI (143) trouvent P^3 par cryoscopie dans la benzine; HERTZ (184), P^4 .

GIRAN (185) démontra dans les solutions sulfocarboniques l'existence d'une combinaison $12 P.CS^2$. COHEN et INOUE (186) ont contesté ses conclusions.

ARSENIC.

L'arsenic ne fond pas sous la pression ordinaire. Vers 450° , d'après CONECHY (187), sa sublimation devient sensible. Il émet alors des vapeurs dont la densité correspond au poids d'une molécule As^4 . MITSCHERLICH (150), BINEAU (188), DEVILLE et TROOST (152), MENSCHING et MEYER (160) MEYER et BILTZ (159), puis BILTZ (166) ont montré qu'à partir de 800° , la densité s'abaisse graduellement par suite de dissociation en molécules diatomiques. A 1736° , la densité obtenue correspond à $As^{2.4}$. D'après PREUNER et BROCKMEYER (158) qui déterminèrent les isothermes de dissociation à 800° , 900° , 1000° , 1100° , 1200° , il existerait à ces tem-

183.— BOECKMANN, Z. Ph. Ch., t. V, p. 76, 1890.— T. XXXXVI, p. 853, 1904.

184.— HERTZ, Z. Ph. Ch., t. VI, p. 358, 1890.

185.— GIRAN, J. Phys. (4), t. II, p. 807, 1903.

186.— COHEN et INOUE, Z. ph. Ch., t. LXXII, p. 411, 1910.

187.— CONECHY, Chem. N., t. XXXI, p. 189, 1880.

188.— BINEAU, C. R., t. IL, p. 799, 1859.

pératures, à côté de molécules tétratômiques, des molécules diatomiques et des atomes.

HEYCOCK et NEVILLE (189) ont montré d'autre part que si les solutions dans le sulfure de carbone contenaient des molécules As^4 , les recherches faites avec le bismuth comme dissolvant ont indiqué As^3 , avec le plomb et le cadmium As .

ANTIMOINE.

Les premières mesures de densité de vapeur faites sur l'antimoine sont l'œuvre de BILTZ (166). La théorie indiquant, pour Sb^2 , 8,29, il trouva à 1572° : 10,74 et à 1640° : 9,78. D'après WARTENBERG (167), la molécule d'antimoine serait monoatomique à 2070° .

HEYCOCK et NEVILLE (189) trouvèrent qu'en solution dans le plomb, l'antimoine est diatomique, monoatomique dans le cadmium.

MÉTAUX.

Densité de vapeur. — La densité des vapeurs métalliques est difficile à déterminer, à cause des températures élevées qu'il faut atteindre et des vives affinités que possèdent alors les corps étudiés. Les déterminations de DEWAR et SCOTT (190) sur le **sodium**, et celle de RAMSAY (191) paraissent pour cette raison entachées d'erreur. Les différentes expériences concordent peu d'ailleurs, les résultats obtenus conduisant à admettre pour ces valeurs un poids moléculaire variant de 15,1 à 21,6, chiffres plus faibles que le poids atomique du sodium : 23.

Les mesures faites sur le **potassium** semblent plus satisfaisantes. Après RIETH (192), DITTMAR et DEWAR (193), puis

189.— HEYCOCK et NEVILLE, J. chem. Soc., t. LVII, p. 376, 1890.— T. LXI, p. 888, 1892.

190.— DEWAR et SCOTT, Chem. N., t. XL, p. 393, 1879.

191.— RAMSAY, J. chem. Soc., t. LV, p. 521, 1889.

192.— RIETH, Ber., t. IV, p. 807, 1871.

193.— DITTMAR et DEWAR, Chem. N., t. XXVII, p. 121, 1873.

V. MEYER (195), opérant en vase de fer, trouvèrent à 1040° la densité 2,8 qui correspond au poids moléculaire 80,92. ($K^2 = 78,30$). Les expériences de DEWAR et SCOTT (196) faites en vases de platine indiquent un résultat deux fois plus petit : la vapeur de potassium vers 1000° est donc monoatomique.

Les mesures faites sur la vapeur de **zinc** conduisent à un résultat identique. MENSCHING et MEYER (197) à 1400° trouvèrent 2,41 et 2,36 ($Zn = 2,25$), BILTZ (166), à 1700° trouva 2,64.

Il en est de même sensiblement pour le **cadmium**.

DEVILLE et TROOST (152) trouvèrent à 1000° : 3,94 ($Cd = 3,89$), BILTZ (166) trouva à 1649° : 4,34.

Le même auteur observa que la densité de vapeur du **thallium** est à 1649° : 14,77 ($Tl^2 = 14,11$). La vapeur est donc diatomique. Il semble en être de même pour le **bismuth** ; d'après CRAFTS et MEYER (198), puis CRAFTS (199), à 1650° , la densité observée correspond à $Bi^{1,7}$; d'après WARTENBERG (167), à 2070° , elle correspond à $Bi^{1,1}$. Il y a donc dissociation par élévation de température.

Enfin, pour le **mercure**, les mesures faites par KUNDT et WARBURG (200) du rapport de ses chaleurs spécifiques lui assignent une molécule monoatomique. NERNST (201) en effet mesura sa densité de vapeur à la température de 2142° dans un four électrique, et en opérant dans l'iridium. Il trouva un poids moléculaire de 213-226, alors que le poids atomique du mercure est 200.

Poids moléculaire en solution. — Les expériences de MEYER (202) montrent que dans les amalgames correspondants les métaux suivants sont monoatomiques : **cad-**

195.— DEWAR et SCOTT, Chem. N., t. XL, p. 293, 1879.

196.— V. MEYER, Ber., t. XIII, p. 391, 1880.

197.— MENSCHING et MEYER, Ber., t. XIX, p. 3295, 1886.

198.— CRAFTS et MEYER, Ber., t. XXII, p. 726, 1889.

199.— CRAFTS, Ber., t. XXXVI, p. 1690, 1903.

200.— KUNDT et WARBURG, Pogg. Ann., t. CLVII, p. 253, 1876.

201.— NERNST, Trans. Amer. El. Soc., p. 75, 1903.

202.— MEYER, Z. ph. Ch., t. VII, p. 447, 1891.

mium, plomb, étain, cuivre, sodium. SCHÖLLER (203) trouva un résultat identique pour le **baryum**; RICHARDS et LEWIS (204) pour le **zinc** et le **cadmium**.

Les expériences tonométriques de RAMSAY (205), dans le mercure comme dissolvant, lui montrèrent que les métaux suivants sont monoatomiques : lithium, magnésium, zinc, cadmium, gadolinium, étain, plomb, bismuth, argent, or. Les résultats obtenus présentent des variations anormales, dans les différentes expériences, suivant la concentration. Il se fait vraisemblablement des amalgames qui faussent les résultats (TAMMANN) (206).

MEYER (202) a de même étudié le **cuivre** en solution dans le mercure. Il le trouve monoatomique. HEYCOCK et NEVILLE (207) arrivèrent à la même conclusion, en utilisant la cryoscopie dans l'étain, le plomb, le bismuth et le cadmium.

203.— SCHÖLLER, Z. El., t. V, p. 259, 1898.

204.— RICHARDS et LEWIS, Z. ph. Ch., t. XXVIII, p. 1, 1899.

205.— RAMSAY, J. chem. Soc., t. LV, p. 521, 1889.

206.— TAMMANN, Z. Ph. Ch., t. III, p. 441, 1889.

207.— HEYCOCK et NEVILLE, J. chem. Soc., t. LVII, p. 376, 1890. — T. LXI, p. 868, 1892.

CHAPITRE IV.

Etat colloïdal.

GÉNÉRALITÉS.

Les premières expériences de GRAHAM sur la dialyse le conduisirent à classer les corps en deux catégories : les cristalloïdes, qui traversent la membrane dialysante, et les colloïdes, qui ne la traversent qu'avec une extrême lenteur. Cette dernière propriété, que l'on crut tout d'abord caractéristique de certaines substances organiques comme les albumines et les gommes, appartient aussi à certains corps minéraux lorsqu'on les prépare d'une certaine façon. Si l'on précipite, par exemple, par de l'acide chlorhydrique, une solution d'un silicate alcalin, la silice libérée ne précipite pas et la dialyse permet de la séparer du chlorure qui a pris naissance en même temps qu'elle. La solution de la silice ainsi produite ne donne pas de cristaux par évaporation, mais une gelée, et l'on sait obtenir aujourd'hui de très nombreux corps à cet état.

Les propriétés de ces solutions sont très particulières leur étude, encore très incomplète, a cependant permis de faire quelques observations importantes que nous rapporterons brièvement :

Une solution colloïdale n'obéit pas aux lois de Raoult. Ses points de congélation et d'ébullition diffèrent extrêmement

peu de ceux du liquide pur ; de même leur conductibilité électrique. En outre, les réactions chimiques réalisables avec les corps amenés à cet état particulier, diffèrent notablement des propriétés ordinaires.

On sait, aujourd'hui que l'ultramicroscope a permis des observations impossibles autrefois, que les solutions colloïdales sont de fausses solutions. On a pu voir, dans certains cas, qu'elles n'étaient que des suspensions de particules très petites, appelées micelles. Leur homogénéité optique n'est donc qu'apparente le plus souvent : certaines, cependant, sont louches et nettement troubles. Les particules en suspension ont des dimensions beaucoup plus considérables que celles des molécules ; dans certains cas, elles sont assez petites pour échapper aux ultramicroscopes les plus puissants : leur diamètre est donc variable. Elles sont animées du mouvement brownien.

Les solutions colloïdales possèdent la propriété de se coaguler sous différentes actions : par concentration ou par addition d'une solution saline ou d'un électrolyte quelconque (base, acide). La cause de ce phénomène est généralement attribuée à ce fait que les colloïdes portent une charge électrique. Si l'on électrolyse, en effet, une solution colloïdale, on voit les granules se déplacer vers l'un des deux électrodes : il y a des colloïdes positifs et des colloïdes négatifs.

Les solutions colloïdales possèdent des propriétés catalytiques très intenses. Elles décomposent par exemple rapidement l'eau oxygénée.

Les travaux très nombreux entrepris pour rendre compte des propriétés des colloïdes n'ont pas encore abouti à des conclusions bien précises. Leur importance biologique, la place qu'ils ont prise dans l'industrie, et l'intérêt théorique de leur étude, méritent que l'on s'y arrête longuement. Cependant, le nombre des travaux réalisés dans cette voie féconde est tel que nous ne saurions les énumérer tous dans le cadre de cet ouvrage. Nous ne pouvons que renvoyer aux mémoires les plus modernes et aux travaux généraux les plus récents :

DUCLAUX, Thèse n° 1185, Paris, 1904.

HENRY et MAYER, Rev. Gén. Sc., p. 1015, 1066, 1129, 1904.

J. PERRIN, Mécanisme de l'électrisation de contact et solutions colloïdales. J. Ch. Ph., II et III, 1904 et 1905.

COTTON et MOUTON, Ultramicroscopes, Paris, 1906. — J. Ch. Ph., 1907.

ZSIGMONDY, Zur Erkenntniss der Kolloïde, Iéna, 1906.

LADENBURG, Histoire de la Chimie, p. 372, 1909.

COLSON, Histoire de la Chimie, p. 111, 1910.

MALFITANO, Rev. Gén. Sc., p. 614, 1908; Ann. Ch. Ph., [8], t. XXIV, p. 502, 1911.

NERNST, Chimie Générale, t. I, p. 479, 1911.

BARY, J. Ch. Ph., t. X, p. 437, 1912.

Corps simples colloïdaux. — Beaucoup de corps simples ont été obtenus à l'état colloïdal. Leur préparation et leur étude sont des plus importantes, car ces solutions, par la simplicité moléculaire du corps en suspension se prêtent merveilleusement à des recherches d'ordre général ; de plus, l'importance considérable des solutions colloïdales métalliques en thérapeutique (1) et pour les recherches de biologie générale, leur donnent un intérêt tout particulier. Malheureusement, ce n'est que dans très peu de cas que l'on peut obtenir le corps à l'état de pureté rigoureuse : il est le plus souvent engagé dans des combinaisons complexes de nature inconnue.

Deux voies peuvent être employées pour obtenir des corps simples à l'état colloïdal : la voie chimique, comme la préparation du soufre colloïdal par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfureux, et la voie physique, qui permet d'obtenir des solutions plus pures.

Méthodes chimiques. — La facile réduction de certains sels des métaux précieux : or, argent, platine, fait que ces métaux peuvent être libérés dans ces conditions et rester en solution sous forme colloïdale.

1. — POZZI-ESCOT, La métallothérapie colloïdale. Rousset, Paris, 1913.

Le fait a été observé, pour la première fois, semble-t-il, par WÖHLER (2) sur le citrate d'argent, puis retrouvé par de nombreux auteurs. CAREY LEA (3) obtint, en réduisant le nitrate d'argent par le citrate ou le sulfate ferreux, des solutions qui, évaporées, abandonnaient une poudre brune soluble dans l'eau distillée. Ce produit contenait seulement 97,5 % d'argent et ne semble pas devoir être regardé comme de l'argent colloïdal pur. ZSIGMONDY (4) obtint, de la même manière, des solutions d'or. Les réducteurs employés peuvent être le formol, l'hydrazine, l'acroléine, etc.

Méthodes physiques. — Ce sont, nous l'avons dit, les plus sûres, et cependant les produits qu'elles permettent d'obtenir renferment presque toujours de petites quantités de matières étrangères.

C'est à BREDIG (5) que l'on doit la méthode aujourd'hui la plus couramment employée. Il fait éclater des étincelles électriques au sein de l'eau distillée, en prenant pour électrodes deux morceaux du métal qu'il veut pulvériser. L'argent colloïdal ainsi obtenu possède, après dessiccation, un éclat métallique, et sa solution présente tous les caractères d'une solution colloïdale. De nombreux métaux ont été obtenus ainsi à l'état colloïdal.

SVEDBERG (7) a récemment utilisé une méthode nouvelle. LÉNARD et WOLF (6) ont remarqué qu'une surface métallique bien nettoyée, placée dans un liquide et soumise à l'action de la lumière ultra-violette, donne une solution colloïdale. SVEDBERG a pulvérisé ainsi l'argent, le cuivre, l'étain et le plomb. Le platine, l'aluminium et le cadmium ne donnent aucun résultat. Les liquides employés peuvent être très différents : eau, alcools, éthers, acétone.

Il est intéressant de rappeler que la pulvérisation des

2.— WÖHLER, Lieb. Ann., t. XXX, p. I, 1839.

3.— CAREY LEA, Amer. J. Sc. (3), t. XXXVII, p. 476, 1889. — T. XXXVIII, p. 47, 241, 1889.

4.— ZSIGMONDY, Lieb. Ann., t. CCXI, p. 361, 1898.

5.— BREDIG, Z. angew. Ch., p. 951, 1898.

6.— LÉNARD et WOLF, Ann. Ch. Phys., t. XXXVII, p. 443, 1889.

7.— SVEDBERG, Ber., t. XXXII, p. 4375, 1910.

métaux se produit dans le vide par la décharge électrique, ce qui montre bien comment se produit le phénomène observé par BREDIG. KOWALSKI et BONASINSKI (8) ont pu ainsi peser 6 milligr. d'or pulvérisés par le passage de 1000 décharges d'un condensateur entre deux sphères d'or placées à 1 cm. 6 de distance. De même si l'on fait passer des décharges dans un vide très poussé, la cathode se pulvérise, et Ch. MAURAIN (9) a pu ainsi étudier les propriétés optiques très particulières des lames métalliques minces obtenues en recevant la poussière sur un écran. Ces faits ont été souvent retrouvés par KOHLSCHÜTTER (10), WALTER (11), STARCK (12), FISCHER (13).

FISCHER et SCHROETTER (14) réalisèrent la pulvérisation électrique des métaux dans l'argon liquide. Ils obtinrent, avec le sodium et le lithium, des poudres brunes ; avec le potassium, le rubidium et le césium, des poudres bleues ; avec le zinc et le cadmium, des poudres noires peu stables. L'arsenic, qui devrait à cette température donner de l'arsenic jaune, donne de l'arsenic gris. De même, l'antimoine ne donne pas d'antimoine jaune.

Propriétés. — Les propriétés des solutions obtenues par les méthodes précédentes rappellent celles des solutions colloïdales. Cependant, il convient de noter, comme l'a fait remarquer MALFITANO (15), que l'on n'obtient ainsi que des pseudocolloïdes. Dans les véritables colloïdes, en effet, les phénomènes de divisibilité sont dûs aux actions qui s'exercent spontanément entre le dissolvant et le corps considéré. Ici, on fait intervenir une énergie étrangère.

Toutes ces solutions colloïdales possèdent des propriétés

8. — KOWALSKI et BONASINSKI, Arch. Gen., 1911. — Rev. Scient., 13 av. 1912.

9. — Ch. MAURAIN, C. R., t. CXXXXII, p. 870, 1906.

10. — KOHLSCHÜTTER, Z. El., t. XII, p. 365, 869, 1906. — T. XIV, p. 221, 417, 1908. — T. XV, p. 316, 1909.

11. — WALTER, Z. El., t. XIV, p. 695, 1908.

12. — STARCK, Z. El., t. XIV, p. 752, 1908.

13. — FISCHER, Z. El., t. XV, p. 512, 1909.

14. — FISCHER et SCHROETTER, Ber., t. XXXXIII, p. 1444, 1910.

15. — MALFITANO, Ann. Ch. Phys. (8), t. XXIV, p. 592, 1911.

catalytiques remarquables, et leur action est assez comparable à celle des diastases. Non seulement les réactions qu'elles provoquent, ou plutôt qu'elles activent par leur présence, sont disproportionnées par leurs effets à la quantité agissante de colloïde, mais, de plus, certains corps se comportent comme des poisons en annulant complètement leur action : hydrosulfite de soude, acide cyanhydrique, hydrogène sulfuré. Il y a une température optima de réaction ; au-dessus, le pouvoir catalytique de la solution s'affaiblit, et, si l'on élève trop la température, s'annule complètement.

Sur les relations qui existent entre l'état colloïdal et l'état cristallisé, aucune donnée précise n'a encore pu être trouvée. Beaucoup de faits ont été apportés, mais le problème à résoudre touche de près le problème de la structure moléculaire, et rien ne permet de savoir dans quelle voie il sera résolu.

PLAN GÉNÉRAL ET TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE PREMIER.

I.— Introduction. Définition du mot « allotropie ».....	1
II.— Historique.....	11
a.— Notion d'élément.....	11
b.— Notion d'allotropie, difficulté pour la faire admettre. Les différents états du carbone.....	11
c.— Le polymorphisme.....	14
d.— L'isomérie.....	15
III.— L'allotropie et le problème de l'unité de la matière....	17
IV.— Causes de l'allotropie. Polymérie.....	21
Polymorphisme.....	23
V.— L'allotropie résiste-t-elle à la combinaison et se retrouve-t-elle dans les corps composés?.....	25

CHAPITRE II.

Allotropie à l'état solide et liquide.

Généralités sur les transformations et leurs lois.

Idées modernes sur les éléments et sur les transformations...	28
Règle des phases.....	30
Loi du déplacement de l'équilibre.....	33
Systèmes univariants.	
Tension de transformation et point de transformation..	33
Courbes d'équilibre.....	35
Loi de Moutier.....	36
Loi de Robin.....	36
Relation entre les facteurs de l'équilibre.	
Formule de Clapeyron-Clausius.....	37
Influence de la température sur l'effet thermique.....	39

Systèmes invariants. Triples points.....	40
Les faux équilibres.	
Principe d'OSTWALD.....	42
Vitesse de cristallisation. Etats stable, instable et métastable.....	43
Rupture des faux équilibres. — Influence des catalyseurs	46
Valeur particulière de certains points de transformation. « Allotropie dynamique. ».....	47
<i>Application de ces notions théoriques à la recherche et à l'étude des variétés allotropiques.</i>	
Recherche des points de transformation.....	51
Détermination des états en faux équilibre (GERNEZ)....	52
Détermination de courbes	52
Analyse thermique.....	52
Tension de vapeur et points de fusion.....	55
Solubilités.....	57
Propriétés différentes de quelques espèces allotropiques.	
Force électromotrice de contact, densité.....	57
<i>Etude des cas particuliers. — Métalloïdes.</i>	
Hydrogène.....	60
Argon.....	60
Halogènes.....	61
Oxygène	61
Soufre.....	62
Sélénium.....	81
Tellure.....	86
Azote.....	90
Phosphore.....	90
Arsenic.....	102
Antimoine	107
Carbone.....	111
Silicium.....	129
Bore	131
Métaux. Allotropie métallique. Généralités.....	133
Potassium	138
Sodium.....	138
Zinc.....	139
Aluminium	140
Cobalt.....	140
Nickel.....	140

Fer.....	142
Thallium.....	147
Bismuth.....	147
Etain.....	149
Plomb.....	154
Cuivre.....	156
Mercure.....	157
Argent.....	157
Or.....	158
Platine et métaux du même groupe.....	160

CHAPITRE III.

Allotropie à l'état gazeux et dissous.*Lois générales.*

Loi d'Avogadro.....	161
Molécules polyatomiques et mesure des chaleurs spécifiques et des densités de gaz.....	162
Expériences spectroscopiques de LOCKYER.....	163
Définition du degré de dissociation.....	164
Loi des équilibres homogènes (GULDBERG et WAAGE).....	165
Loi du déplacement de l'équilibre.....	167
Détermination des densités gazeuses à haute température.	
Méthodes employées.....	168
Propriétés des gaz dissociés.....	170
Diffusion.....	170
Chaleur spécifique.....	171
Conductibilité calorifique.....	171
Condensation des gaz par les corps poreux.....	171
Détermination des poids moléculaires des substances dissoutes.....	172

Etude des cas particuliers.

Gaz rares.....	173
Hydrogène.....	173
Halogène.....	174
Chlore.....	175
Brome.....	177
Iode.....	178
Oxygène-Ozone.....	184

Soufre.....	194
Sélénium.....	196
Tellure.....	197
Azote.....	197
Phosphore.....	200
Arsenic.....	201
Antimoine.....	202
Métaux.....	202

CHAPITRE IV.

Etat colloïdal.

<i>Généralités.....</i>	205
-------------------------	-----

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE L. DECLUME, LONS-LE-SAUNIER.
